



**Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Engenharia de Energia**

**Mapeamento Prospectivo sobre Métodos de
Dessulfurização Oxidativa**

**Autora: Stephanie Correia Costa
Orientadora: Prof^a Dr^a Andréia Alves Costa**

**Brasília, DF
2018**



STEPHANIE CORREIA COSTA

**MAPEAMENTO PROSPECTIVO SOBRE MÉTODOS DE DESSULFURIZAÇÃO
OXIDATIVA**

Monografia submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Andréia Alves Costa

**Brasília, DF
2018**

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Costa, Stephanie Correia.

Mapeamento prospectivo sobre métodos de
dessulfurização oxidativa / Stephanie Correia Costa.
Brasília: UnB, 2018. 49 p.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2018. Orientação: Andréia Alves
Costa

1. Tratamento. 2. Hidrodessulfurização. 3. Prospeção
tecnológica. 4. Dessulfurização oxidativa I. Costa, Andréia
Alves. II. Mapeamento prospectivo de métodos de
dessulfurização oxidativa

CDU Classificação



REGULAMENTO E NORMA PARA REDAÇÃO DE RELATÓRIOS DE PROJETOS DE GRADUAÇÃO FACULDADE DO GAMA - FGA

Stephanie Correia Costa

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 29/06/2018 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof.^a Dr.^a: Andréia Alves Costa, FGA/ UnB
Orientadora

Prof. Dr.: Julio Lemos de Macedo, FGA/UnB
Membro Convidado

Prof.^a Dr.^a: Roseany de Vasconcelos Vieira Lopes, FGA/UnB
Membro Convidada

Brasília, DF
2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo presente momento.

Agradeço aos meus companheiros de faculdade Livia Araújo, Yan Watanabe, Caio Rodrigo, João Vítor Nunes, Victor Piliciê, Roberta Faria e Bruno Ivo pelos conselhos e ações durante toda a etapa da graduação. Agraciada por termos vivenciado as dádivas e decepções do ensino superior público brasileiro.

Agradeço aos meus mestres de vida, Alexandre Castro e Eraldo Mota, por desde cedo me mostrarem que se o valor que a pessoa agrega ao conhecimento que ela adquire não estiver humildemente vinculado ao aprimoramento pessoal e comprometimento social, este conhecimento é apenas uma informação.

Agradeço ao professor Félix Gamarra por me guiar durante todo esse ciclo acadêmico e também me edificar muito como pessoa, assim como um grande amigo o faz!

Agradeço à minha orientadora Andréia Alves Costa por me ensinar tanto por meio de suas qualidades pessoais, muita delas que não possuo naturalmente, quanto por suas aptidões acadêmicas que almejo um dia também ter.

Agradeço à minha família, em especial Phelipe Costa, Helna Neves e Regivaldo Gomes, por me propiciarem a consciência de que somos raízes e folhas. Sou inteiramente vocês com nosso amor, admiração e gratidão.

“Faz o máximo de ti, por que isso é tudo que há de ti.”

Ralph Waldo Emerson

RESUMO

A hidrodessulfurização é majoritariamente utilizada pelas indústrias petrolíferas para redução de compostos poluentes sulfurados em combustíveis como o diesel. Porém, esse procedimento só pode ser realizado em condições operacionais severas, as quais são onerosas e de difícil controle. Nesse contexto, a dessulfurização oxidativa (ODS) surge como método de tratamento com custo significativamente mais baixo e condições reacionais mais brandas. Esse trabalho tem a finalidade de mapear métodos de dessulfurização oxidativa que vem sendo validados pela comunidade científica, assim como apontar uma tendência de pesquisa sobre as condicionantes que envolvem a operação. Para isso, foram utilizados métodos de prospecção tecnológica para verificar a metodologia de ODS mais eficaz disponível na literatura científica de três bancos de dados distintos. Notou-se que o peróxido de hidrogênio é majoritariamente adotado como agente oxidante e que as pesquisas atuais trabalham principalmente na síntese e funcionalidade de catalisadores e solventes extratores.

Palavras-chave: hidrodessulfurização, prospecção tecnológica, dessulfurização oxidativa

ABSTRACT

Hydrodesulfurization is mostly used by oil companies to reduce sulfur compounds in fuels such as diesel. However, this procedure can only be performed under severe operational conditions, which are expensive and difficult to control. In this context, oxidative desulfurization (ODS) appears as a treatment method with significantly lower cost and milder reaction conditions. This work has the purpose of mapping the current oxidative desulfurization methods that have been validated by the scientific community, as well as pointing a tendency to research for variables that involve this operation. For this, technological forecastings were used to verify the most effective ODS methodology available in the scientific literature by means of three distinct databases. It was noted that hydrogen peroxide is the most adopted oxidizing agent and the researches are mainly focused on synthesis and functionality of catalysts and extractive solvents.

Keywords: hydrodesulfurization, technological forecasting, oxidative desulfurization

LISTA DE SIGLAS

HDS - Hidrodessulfurização

EPA - Agência de Proteção Ambiental

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

PRONAR - Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar

PRONCOVE - Programa de Poluição do Ar por Veículos Automotores

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

ODS - Dessulfurização oxidativa

EODS - Dessulfurização oxidativa extrativa

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

BASE - *Bielefeld Academic Search Engine*

TH - Tiofeno

BT - Benzotiofeno

DBT - Dibenzotiofeno

CFPIL - Líquido poliônico funcionalizado com carboxila ácida

DMDBT - 4,6-dimetil-dibenzotiofeno

CYHPO - Peróxido de ciclohexanona

POM - Polioxometalato

IL - Líquido iônico

HPUC - Complexo H₂O₂ - Uréia 1:1

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros para Hidrodessulfurização.....	5
Tabela 2. Principais métodos de prospecção.....	12
Tabela 3. Frequência do uso de métodos de prospecção nos segmentos industriais.....	13
Tabela 4. Oxidantes usados no ODS.....	17
Tabela 5. Estudos relevantes ao processo de dessulfurização oxidativa expostos no banco BASE.....	21
Tabela 6. Resultados dos estudos analisados oriundos do banco BASE.....	25
Tabela 7. Estudos relevantes ao processo de dessulfurização oxidativa expostos no banco <i>Springer Link</i>	26
Tabela 8. Resultados dos estudos analisados oriundos do banco <i>Springer Link</i>	30
Tabela 9. Estudos relevantes ao processo de dessulfurização oxidativa expostos no banco CAPES.....	31
Tabela 10. Resultados dos estudos analisados oriundos do banco Periódicos CAPES.....	35
Tabela 11. Frequência das temperaturas nos estudos de ODS analisados.....	38
Tabela 12. Frequência dos tempos de reação nos estudos de ODS analisados.....	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Condições de processos de uma refinaria de petróleo.....	5
Figura 2. Processo simplificado de hidrodessulfurização.....	7
Figura 3. Reação de transformação do dibenzotiofeno para o dibenzotiofeno sulfonado.....	15
Figura 4. Fluxograma do processo de ODS.....	15
Figura 5. Fluxograma do processo de EODS.....	16
Figura 6. Gráfico de frequência das temperaturas nos estudos de ODS analisados.....	35
Figura 7. Gráfico de frequência dos tempos de reação nos estudos de ODS analisados.....	39

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	5
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE SIGLAS.....	9
LISTA DE TABELAS.....	10
LISTA DE FIGURAS.....	11
SUMÁRIO.....	12
1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Hidrodessulfurização: O Método Atual.....	16
3.3 Prospecção Tecnológica: Estimativas e Tendências.....	22
3.4 Inovação e Desafios da Dessulfurização Oxidativa.....	26
4. METODOLOGIA.....	30
5. DISCUSSÕES E RESULTADOS.....	31
5.1 Mapeamento científico.....	32
5.2 Análise do mapeamento científico.....	48
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	52
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

1. INTRODUÇÃO

Mais de 90% do abastecimento energético do setor de transportes advém das reservas petrolíferas [1]. As refinarias de petróleo operam pelo mundo ajustando suas cargas para que essas se tornem produtos rentáveis e de qualidade. Muitos desses processos petroquímicos geram compostos poluentes, que são lançados na atmosfera, causando prejuízos tanto ao meio ambiente quanto à saúde da população.

Pesquisas e investimentos em tecnologias mais brandas se tornam cada vez mais frequentes a fim de amenizar esses danos ambientais e físicos. Atualmente, o método mais utilizado para remover os compostos sulfurados e nitrogenados, poluentes derivados da queima de combustíveis fósseis, é o hidrotratamento.

Esse processo é feito a partir da hidrogenação do petróleo ou de frações, na presença de hidrogênio (H_2) e de catalisadores. A hidrodesnitrogenação remove impurezas nitrogenadas enquanto a hidrodessulfurização elimina o enxofre presente na carga [2]. Porém, ambos os procedimentos são realizados sob condições de altas temperatura e pressão. Além disso, tais processos apresentam elevados custo e periculosidade devido à natureza do gás hidrogênio.

A necessidade por anular esses obstáculos apresentados leva muitos pesquisadores a realizarem estudos para obtenção de outras formas de tratamento da carga. Assim, a dessulfurização oxidativa (ODS) minimiza as adversidades apresentadas por excluir o uso do gás hidrogênio no tratamento e, em certos casos, intensificar o rendimento do processo [3].

Como os avanços acontecem rapidamente e diversos métodos inovadores vem sendo pesquisados, é imperativo o mapeamento das tecnologias que tratam da dessulfurização oxidativa, além de análises prospectivas dos seus métodos para eficiente planejamento estratégico nesse processo de produção. A partir desse levantamento, é possível elaborar um confiável orientador de tendências futuras dos métodos em questão.

O presente estudo consiste no desenvolvimento de um mapeamento científico e tecnológico de técnicas de dessulfurização oxidativa, que tem como função eliminar compostos sulfurados da carga de combustível a fim de obter um produto de maior qualidade. A partir desse estudo, serão pontuados os principais agentes

oxidantes, catalisadores e solventes extratores que vêm sendo utilizados e estudados no processo de ODS pela comunidade científica e tecnológica.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral desse trabalho é realizar um mapeamento científico dos principais métodos de dessulfurização oxidativa em estudo pela comunidade científica.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos podem ser divididos da seguinte forma:

- ✓ caracterizar atuais métodos de hidrodessulfurização e seus condicionantes;
- ✓ utilizar técnicas de prospecção tecnológica para mapeamento da tecnologia estudada;
- ✓ monitorar e caracterizar parâmetros de dessulfurização oxidativa como temperatura, tempo de reação, substrato e reagentes descritos nos principais bancos de dados de literatura científica;
- ✓ analisar e mapear tendências futuras do processo de dessulfurização oxidativa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrodessulfurização: O Método Atual

Após sua extração, o petróleo passa por essenciais procedimentos para que haja completa exploração do seu potencial energético. Dessa forma, a indústria petroquímica processa toda a mistura de hidrocarbonetos a fim de obter produtos de grande valia comercial e de vasta aplicação.

O hidrotratamento é um desses processos, onde são removidas impurezas de uma carga que já passou por métodos de separação, mas que ainda apresenta heteroátomos, como nitrogênio (N) e enxofre (S). Quando oxidados após um processo de combustão, esses heteroátomos se tornam espécies óxidas do tipo NO_x (óxidos de nitrogênio) e SO_x (óxidos de enxofre), as quais são poluentes à natureza. O hidrotratamento também é muito usado para preparo de carga que ainda passará por processos catalíticos na refinaria, afim de que não haja danos aos catalisadores de determinadas unidades.

São encontradas unidades de hidrotratamento em refinarias de petróleo desde a década de 50 [4]. Dentro das unidades, o processo de hidrotratamento mais utilizado para a remoção de enxofre é denominado hidrodessulfurização (HDS). Ele também pode ser qualificado como um método de hidrogenação não destrutivo, já que há a adição de H₂ à carga sem ocorrência de craqueamento. A qualidade do produto, principalmente dos combustíveis, está proporcionalmente vinculada à quantidade de H₂ presente, motivando o uso dessa técnica pelas indústrias.

Em maior frequência, o teor de enxofre no petróleo varia entre 1% a 4% [3]. Os compostos sulfurados que são comumente encontrados e mais facilmente removidos na HDS são [5]:

Mercaptanas > Sulfetos > Dissulfetos > Tiofenos > Benzotiofenos > Dibenzotiofenos

Esses são alguns dos compostos orgânicos encontrados na carga inicial, e a concentração de cada um deles determina o quão fácil vai ser o tratamento da fração do petróleo. Por exemplo, cargas mais pesadas tendem a concentrar benzotiofenos e dibenzotiofenos (BT e DBT) , sendo um processo mais complicado de remoção.

As cargas a serem tratadas podem ser produtos finais ou cargas de etapas de conversão, como a nafta, querosene, diesel, óleos pesados ou cargas residuais. A Tabela 1 apresenta alguns parâmetros que devem ser observados e controlados no processo de hidrodessulfurização da nafta e de resíduos. Os produtos mostrados na Tabela 1 são, respectivamente, a carga de entrada mais leve e pesada da HDS.

Tabela 1. Parâmetros para hidrodessulfurização da nafta e de resíduos. Adaptada da referência [6].

Parâmetro	Nafta	Resíduo
Temperatura, °C	300-400	340-425
Pressão, atm	35-70	55-170
Vida útil dos catalisadores, anos	3,0-10,0	0,5-1,0
Remoção de enxofre, %	99,9	85

A técnica basicamente consiste na reação exotérmica da carga orgânica com o hidrogênio, gerando sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o hidrocarboneto hidrodessulfurizado [7]. A reação só ocorre eficazmente sob altas condições de temperatura e pressão, exigências que encarecem e requerem monitoramento e controle contínuo do processo. A Figura 1 apresenta as condições de temperatura e pressão utilizadas em alguns processos nas refinarias de petróleo realizados para aprimoramento dos produtos.

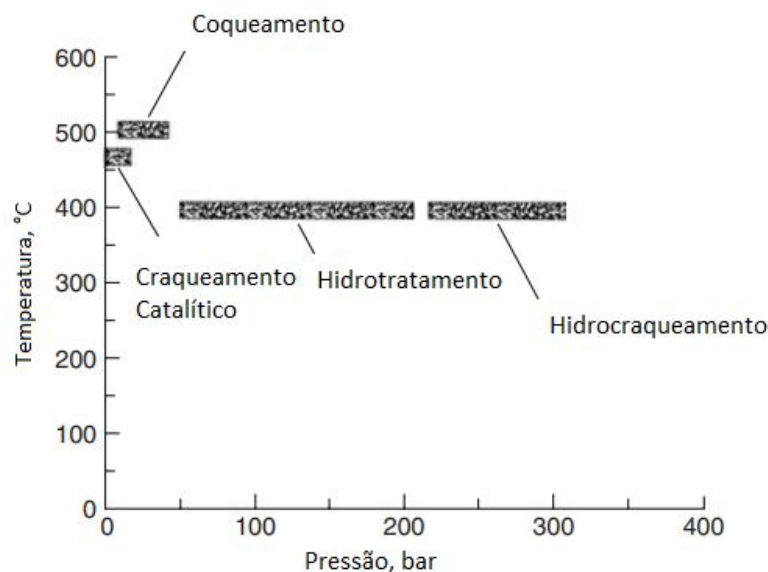


Figura 1. Condições de processos de uma refinaria de petróleo. Adaptada da referência [7].

Nota-se que temperatura e pressão devem ser constantemente gerenciados para a realização efetiva da reação. Além disso, a monitoração do procedimento é mister visto ser um processo que libera significativa quantidade de calor para o meio, o que ocasiona mudanças de pressão e temperatura.

Outro requisito da técnica é a presença de H_2 em altíssimas pressões, o que é um condicionante extremamente caro na indústria de petróleo. Dessa forma, ele deve ser gerado dentro da própria refinaria, geralmente oriundo dos processos de reciclo. Seu consumo está intimamente ligado à natureza da carga: cargas mais pesadas necessitam de mais H_2 que as cargas leves para a geração de um dado produto [3].

O ciclo de vida dos catalisadores utilizados é reduzido. Assim, o uso de catalisadores é consideravelmente elevado. Outro fator que aumenta a necessidade de aprimoramento no processo é a baixa seletividade dos catalisadores frente à presença de compostos nitrogenados, que acabam envenenando-os, perdendo dessa forma a funcionalidade catalítica [4].

Há um objetivo específico para cada alimentação do processo de HDS. Às cargas que seguirão para a reforma catalítica ou hidrocraqueamento, a HDS as trata para que elas não causem danos aos catalisadores nesses processos de conversão.

Já para o óleo destilado e o óleo diesel, a HDS qualifica tais produtos, tornando-os ambientalmente legais, enquadrando-os dentro dos padrões de qualidade [3].

O fluxo industrial da técnica de tratamento é demonstrado na Figura 2. A carga de alimentação tem sua pressão elevada até o nível desejado por uma bomba. Em seguida, é adicionado H_2 , tanto do processo de reciclo quanto puro (primeiro ciclo), compondo uma mistura simultaneamente gasosa e líquida. Depois, o fluido é encaminhado para o aquecedor para que a temperatura atinja a condição necessária para o processo. Terminadas essas duas etapas, a carga vai para o reator onde, na presença do catalisador, as reações acontecem. O material resultante vai para um separador que direciona o produto dessulfurizado, a água ácida e o gás rico em H_2 . O gás vai para uma câmara na presença de amina para a remoção do H_2S de sua composição para posterior reutilização. Devido a presença de hidrocarbonetos leves, o óleo ainda passa pela retificadora para que esses sejam eliminados. A água é tratada em meio básico [3].

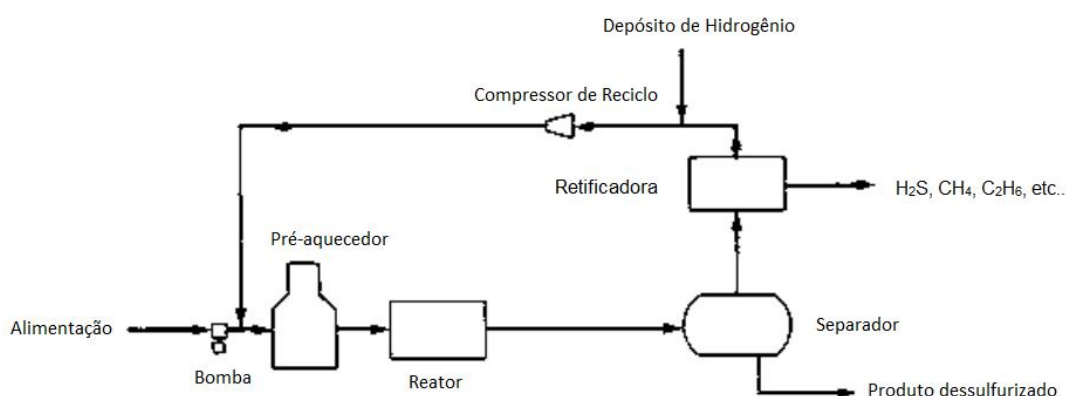


Figura 2. Processo simplificado de hidrodesulfurização. Adaptada da referência [3].

De acordo com Speitght [3], o tratamento da carga traz cruciais benefícios, tanto para o processo como para o produto gerado:

- ✓ diminui, podendo até mesmo eliminar, a corrosão instrumental;
- ✓ aumenta a eficácia de catalisadores durante o processo de refino;
- ✓ atua na melhora da octanagem da gasolina, tornando-a mais resistente à compressão;
- ✓ reduz a formação de fuligem no querosene, aumentando sua qualidade;

- ✓ auxilia no preparo geral de produtos com melhores características físico-químicas, especificações de combustão e odores;
- ✓ gera produtos dentro dos requisitos ambientais acordados nas legislações pelo mundo.

3.2 Emissões de Poluentes e a Legislação Ambiental

O número ascendente da frota de transportes terrestres e, conseqüentemente, da poluição atmosférica levou ao aperfeiçoamento das tecnologias e ao aprimoramento da legislação ambiental. No Brasil, a utilização de combustíveis de origem fóssil é responsável pela maior parte das emissões de poluentes sulfurados [8]. Esses poluentes são constituídos em sua maior parte por compostos do tipo SOx que são extremamente nocivos ao ser humano: podem causar cianose, respiração dificultada e, em longo prazos, inflamações respiratórias. Também são responsáveis pela intoxicação de plantas, pela ocorrência de chuvas ácidas, poluição atmosférica e, conseqüentemente, pelo aquecimento global [2].

Em 2006, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabeleceu 15 ppm como o limite máximo de enxofre presente no óleo diesel [9]. Anteriormente, o conteúdo máximo permitido era de 500 ppm. Já a Europa reduziu seu limite padrão quatro vezes desde sua primeira regulamentação: em 1993, o conteúdo máximo estabelecido era de 0,2% e, atualmente, o limite permitido é de 10 ppm [10].

O Brasil também apresentou uma significativa evolução na qualidade do diesel. Em 25 anos, o limite máximo da quantidade de enxofre permitida foi de 13000 ppm para 10 ppm [11]. A seguir, foram pontuadas as principais medidas e regulamentos adotados no país com relação às emissões atmosféricas e a restrições ambientais relacionadas aos principais poluentes.

- ✓ Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 18, de 06 de Maio de 1986: institui o Programa de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PRONCOVE), que estabeleceu os primeiros limites de emissão para transportes automotores leves, agindo em associação com o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR), dentre outras disposições [12].

- ✓ Resolução CONAMA nº 05, de 15 de Junho de 1989: instituiu o PRONAR, que estabeleceu limites para emissões atmosféricas, padrões de qualidade, gestão ambiental, capacitação de órgãos ambientais, dentre outras medidas [13].
- ✓ Resolução CONAMA nº 03, de 28 de Junho de 1990: estabeleceu o primeiro mecanismo legal oriundo do PRONAR, que aperfeiçoou os padrões de emissões com monitoramento e controle, definindo novos poluentes atmosféricos e planos de emergências [14].
- ✓ Decreto Legislativo Nº 144, de 2002: ementa que aprova as condições do Protocolo de Quioto que tem como objetivo principal reduzir as emissões mundiais de gases que agravam o efeito estufa [15].
- ✓ Resolução CONAMA nº 373, de 09 de Maio de 2006: determina critérios para seleção de áreas para recebimento do óleo diesel com menor teor de enxofre, dentre outros estabelecimentos [16].
- ✓ A regulamentação das fases posteriores à primeira etapa do PRONCOVE para controle de fontes emissoras móveis é tratada na Resolução CONAMA Nº 403 de 2008 [17], Resolução CONAMA Nº 415 de 2009 [18] e Resolução CONAMA Nº 418 de 2009 [19].
- ✓ A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) especifica normas e padrões para o óleo diesel seguindo as normativas: Resolução ANP Nº 40 de 2008 (para ensaios de avaliação), Resolução ANP Nº 52 de 2010 (para combustíveis aquaviários), Resolução ANP Nº 71 de 2011 (para máquinas agrícolas e rodoviárias), Resolução ANP Nº 45 de 2012 (para uso não rodoviário), Resolução ANP Nº 50 de 2013 (para uso rodoviário), Resolução ANP nº 686 de 2017 (também para combustíveis aquaviários) [20].

O processo de hidrotratamento é de extrema valia para a indústria petrolífica. Além de aprimorar os produtos gerados, ameniza consequentes problemas ambientais e riscos à saúde. Porém, essa técnica apresenta requerimentos que tornam a prática significativamente cara, com necessidade constante de monitoramento. Além disso, para cargas muito pesadas, ainda não apresenta eficiência comparável ao tratamento para cargas leves. Esses fatores motivam pesquisadores e investidores na busca de tecnologias mais eficientes e baratas para o processo.

3.3 Prospecção Tecnológica: Estimativas e Tendências

Com o crescimento populacional, as demandas de mercado também aumentaram. A indústria se torna cada vez mais competitiva para atender necessidades de uma sociedade cada vez mais exigente, e a vantagem competitiva confere às empresas o adiantamento de conhecimento de possíveis oportunidades e riscos no processo de produção [21].

As vertentes econômica, social e tecnológica se integram e intensificam as exigências por qualidade no mercado global. Surge, então, o estudo sobre o futuro com o intuito de examinar e prever circunstâncias de mercado para que tomadores de decisões realizem suas funções em tempo mínimo e com máxima eficácia, seja para uma orientação de recursos, para avaliação de produtos ou para delinear estratégias comerciais. De acordo com Íntepe *et al.* [22], o tomador de decisão ideal deve reconhecer o momento oportuno para a substituição de estratégias e/ou tecnologias visando sua permanência no mercado.

O termo prospecção tecnológica é recente, e seu exercício prevê tendências de certo segmento ou tecnologia a partir de ações do presente. Os primeiros registros de revisão sobre as metodologias abordadas datam 60 a 70 anos atrás [23]. As primeiras aplicações de prospecção tecnológica advêm dos planejamentos militares, principalmente da Segunda Guerra Mundial, onde prever a estratégia do inimigo poderia definir disputas. Em seguida, a prática de análises de escopos e monitoramento foi expandida ao setor público a fim de melhorar seus serviços. Atualmente, desenvolvedores de políticas públicas reconhecem que seus projetos devem acompanhar práticas prospectivas que vem atuando no mercado competitivo nacional e internacionalmente. Dessa forma, a prospecção tecnológica foi deixando de qualificar somente as competições militares ou políticas, para ser uma estratégia essencial na economia [24].

O processo de prospectar se baseia em estimativas probabilísticas em meio a diversas alternativas de orientações prováveis de futuro, para que possam ser efetuadas ações no presente, que levem ao cumprimento do que foi prospectado. Assim, as operações realizadas no presente são fundamentadas em um estudo coerente para que haja êxito na execução de processos a longo prazo.

Esse processo de previsão é orientada e tem três tipos de abordagens mais amplas: *assessment*, *foresight* e *forecasting*. O *assessment* (ou monitoramento)

basicamente consiste na monitorização dos processos em análise e identificação de alterações imprevistas. Esse planeamento não espera mudanças abruptas. Dessa forma, o futuro é um cenário esperado como uma reprodução do presente. O *foresight* (ou visão) é dado como a compreensão de tendências futurísticas para a modelação de estratégias no presente. A produção desse entendimento é construído a partir de requisitos qualitativos e quantitativos em sua maioria intuitivos de monitoramento e mapeamento de indicadores. Seu uso é mais comum em avaliações de políticas. Como o *foresight*, o *forecasting* (ou previsão) estima prováveis cenários. Porém, esse modelo gera previsões mais precisas devido ao uso de técnicas mais aprimoradas, sendo uma abordagem mais determinista e acurada [21, 25].

Desde 1950, várias metodologias foram desenvolvidas para serem aplicadas nessas abordagens descritas. Normalmente, as classificações dos métodos possibilitam mais de um sentido de entendimento e, singularmente, não apresentam total eficiência. Além disso, a integração entre a metodologia e informações de estudos ainda não é perfeitamente definida [23].

A estimativa para o futuro está envolvida por riscos, como confiabilidade dos dados e falta de acurácia das informações. É por isso que associações complementares de metodologias conferem maior acurácia e confiabilidade no tratamento da previsão, gerando resultados fundamentados quantitativamente e qualitativamente. Íntepe *et al.* [22] defende que quanto maior a acurácia do método prospectivo aplicado, maior a qualidade da prospecção realizada.

Esses autores também relataram que a literatura elenca sete principais aspectos que podem definir os resultados da prospecção, sendo eles: disponibilidade de dados, validade dos dados, previsibilidade da tecnologia em questão, similaridade da tecnologia com outra já existente, adaptabilidade do método escolhido, custo de implementação, facilidade de desenvolvimento [22]. Outros parâmetros como data para previsão, características da tecnologia examinada e a probabilidade sugerida também são de suma importância para uma prospecção efetiva.

A quantidade de critérios que devem ser tratados e a ambiguidade dos dados são impasses na prospecção tecnológica, as quais são minimizados com a escolha de metodologias adequadas. A Tabela 2 detalha os principais métodos usados na prospecção tecnológica.

Tabela 2. Principais métodos de prospecção [25].

MÉTODO DE PROSPECÇÃO	OBJETIVOS	VANTAGENS E LIMITAÇÕES
<i>Monitoramento e Sistemas de Inteligência</i> → Inteligência Cooperativa Tecnológica	» Identificar ameaças pontenciais, oportunidades possíveis e direção de tendências relativas à tecnologia em foco » Manter a base de informação de interesse em questão organizada para tomadores de decisão e organização	» Ajuda a moldar o cenário no qual a tecnologia e a organização se inserem » Método que deve ser complementado com outras análises prospectivas
<i>Análise de Tendências</i> → Análise de regressão → Curva S → Curva de aprendizado	» Construir um cenário possível baseado na hipótese de que os padrões do passado serão mantidos em momentos futuros, principalmente a curto prazo	» Quando há parâmetros bem quantificados, fornece previsões precisas no curto prazo » É uma análise mais vulnerável em previsões de longo prazo e quando ocorrem mudanças bruscas
<i>Opinião de Especialistas</i> → Método Delphi → Painel de Especialistas → Tecnologias Críticas → Surveys → Avaliação Individual → Seminários, Workshops, Comitês	» Construir uma visão de futuro baseada em informações qualitativas, utilizando-se da lógica subjetiva e do julgamento de pessoas com grande conhecimento e familiaridade com o tema em pauta	» Deve ser usada quando não se pode obter informações quantitativas ou para complementar análise de tendências » Pode haver divergências entre especialistas da mesma área
<i>Construção de Cenários</i> → Matriz SWOT → Matriz BCG (<i>Boston Consulting Group</i>) → GBN (<i>Global Business Network</i>)	» Ordenar sistematicamente percepções sobre ambientes futuros alternativos, com base em combinações de condicionamentos e variáveis	» Incorpora uma grande variedade de informações quantitativas e qualitativas que ajudam os gestores nas tomadas de decisão » Pode ser difícil obter as informações desejadas
<i>Métodos Computacionais/Ferramentas Analíticas</i> → Modelagem → Simulação → Análises de patentes/recursos gastos em P&D → Análises multicritérios → Análises Road Map (Mapas Tecnológicas) → Análises de conteúdo → Data mining/Text Mining/Cientometria/Bibliometria	» Incorporar diversos eventos (sociais, políticos, tecnológicos e econômicos) em modelos de análise, permitindo tratamento analítico a uma grande quantidade de informações (quantitativa e qualitativas).	» Uma vantagem é a facilidade e rapidez na obtenção dos resultados pelo uso de modelos computacionais » O risco no uso destas ferramentas é utilizar pressupostos essenciais aos modelos de forma inadequada à realidade e de pouca aplicabilidade

A crescente facilidade de acesso à informação e desenvolvimento de pesquisas são fatores de grande valia que resultam no significativo aumento de literatura científica e inovações no campo da engenharia, tendo como consequência grande influência para o aprimoramento da prospecção tecnológica. Com o desenvolvimento das ferramentas computacionais, observa-se intenso trabalho em definições de melhores técnicas prospectivas [22, 26].

Nota-se também que cada vez mais as indústrias que promovem inovação por meio de patentes estão progressivamente utilizando documentos científicos. De acordo com Coates *et al.* [24], o uso da citação de artigos científicos em qualquer

ramo industrial em 1960 era menor que 10%. Atualmente a proporção dessa prática nas indústrias ligadas à Biologia, Química e Física são, respectivamente, 90%, 50% e 35%. Esse comportamento tende a ficar cada vez mais intenso, o que leva ao desenvolvimento de outros métodos prospectivos.

Estudos recentes defendem a aplicação de métodos de prospecção tecnológica aplicados à patentes como ferramenta estratégica que estabelece a nova tecnologia de forma planejada, lucrativa e efetiva [27-29]. A Tabela 3 a seguir traz a frequência do uso dos principais métodos usados pelas indústrias de acordo com o estudo realizado por Firat *et al.* [30].

Tabela 3. Frequência do uso de métodos de prospecção nos segmentos industriais. Adaptada da referência [30].

	Farmacêutica	Eletrônica	Auto/Maquinário
Análise de frequência de publicação	●●●	●●	●
Análise de citação de publicação	●●●	—	—
Análise de conferência quantitativa	●●	●●●	●
Análise de frequência de patentes	●●	●●●	●●●
Análise de citação de patentes	—	—	●
Análise de curva S	—	—	—
Análise de avaliação comparativa	●●●	●●●	●●●
Portifólios	●●●	●●●	●●●
Estudos Delphi	—	—	—
Painéis de especialistas	●●●	●	●●
Entrevista de especialistas flexíveis	●●●	●●●	●●●
Roteiro tecnológico	●●	●●●	—
Roteiro tecnológico de produtos	—	●●●	●
Roteiro de produtos	●●●	—	—
Curvas de experiência	●	●●●	●●
Simulações	●●	—	—
Modelos de opção de preços	●●	—	—
Análise de cenários	●●●	●●●	●●●
Análise de usuários principais	—	●●●	●●
Opção de função de qualidade	—	●●	●●●
●●● = frequentemente ●● = ocasionalmente ● = raramente — = não usado			

A realização de estudos sobre o futuro baseados em metodologias que se complementam possibilita uma orientação mais efetiva de processos, maximização de ganhos e aprimoramento de tecnologias em estudo e comercializadas. Por essa razão, a prospecção tecnológica dos métodos de dessulfurização oxidativa de diesel é fundamental para consolidação da técnica, que supre as desvantagens e pontos faltosos que a hidrodessulfurização apresenta hoje. Além disso, com tal prospecção

espera-se definir a orientação provável para cada variante dentro do método, como catalisadores heterogêneos, solventes, agentes oxidantes, dentre outros, que serão estudados nesse trabalho.

3.4 Inovação e Desafios da Dessulfurização Oxidativa (ODS)

A concepção de novas tecnologias, seja de produtos ou de procedimentos, traz facilidades em diversos aspectos para a sociedade. Por exemplo, a criação do arado com tração animal trouxe marcantes benefícios para produção de alimentos. Com a evolução tecnológica, esse processo foi notavelmente ainda mais aprimorado com o uso de tratores, aumentando a taxa de produtividade e lucros. Assim acontece em todos os campos produtivos: técnicas antigas são aperfeiçoadas de acordo com o ritmo de inovação tecnológica.

O processo de tratamento nas indústrias petrolíferas também se beneficia dessas inovações. A remoção de enxofre por meio da oxidação é atualmente foco de pesquisas e estudos por todo o mundo, visto que sua realização pode ser aprimorada para ocorrer em condições mais brandas, custos mais baixos e com melhor controle reacional do que quando comparado com a HDS tradicional.

De acordo com Aguiar [8], a origem do processo de dessulfurização oxidativa (ODS) data a década de 1960 com duas patentes: processo de oxidação por peróxido de hidrogênio utilizando um ácido como catalisador [31], e oxidação catalítica na presença de metais como vanádio, platina, paládio ou níquel para dessulfurização de materiais [32].

A estrutura básica do processo consiste na oxidação dos compostos orgânicos sulfurados, seguido da separação e extração dos produtos oxidados à temperatura ambiente, pressão atmosférica e ausência da carga de H_2 . Na primeira etapa do método, é gerado sulfóxido a partir da inserção de oxigênio, oriundo do agente oxidante, o qual se liga ao enxofre. Em seguida, a sulfona (o composto mais polarizado) é formada a partir de dois átomos de oxigênio [8]. A formação da sulfona foi ilustrada na Figura 3.

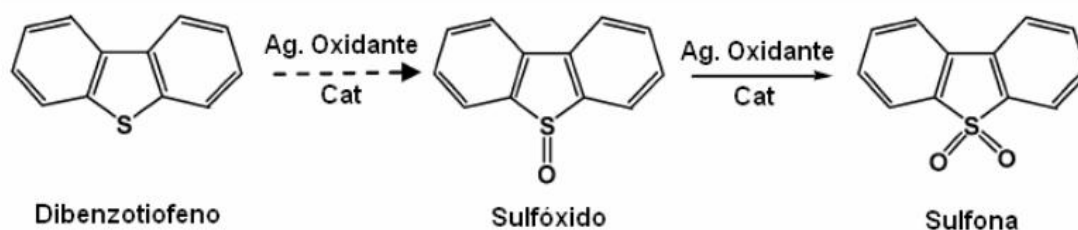


Figura 3. Reação de transformação do dibenzotiofeno nas suas formas oxidadas [8].

Essa reação pode ocorrer em uma ou duas fases, variando de acordo com a escolha do oxidante. Além disso, deve-se prezar pela alta seletividade, a fim de evitar a oxidação de outros compostos orgânicos que devem ser mantidos. Os hidroperóxidos e perácidos são oxidantes orgânicos que completam a reação em uma fase [33].

Depois da oxidação, ocorre a separação dos produtos originados por meio de solventes polares. A Figura 4 apresenta o fluxograma que ilustra todo o procedimento.

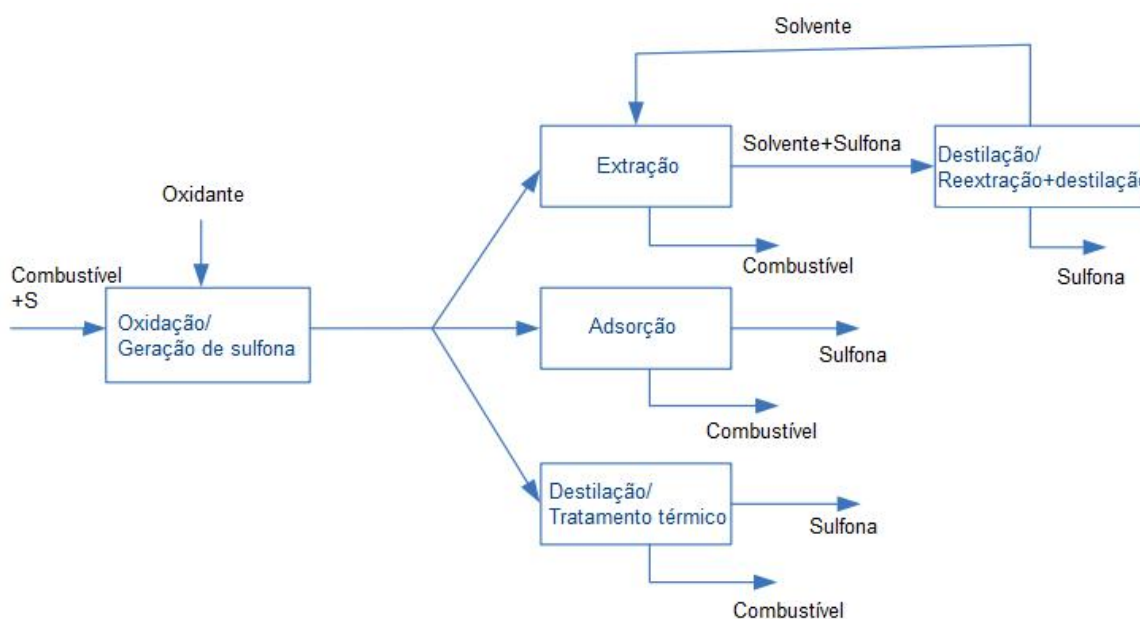


Figura 4. Fluxograma do processo de ODS. Adaptada da referência [33].

A figura acima retrata o processo em que a oxidação é separada dos demais métodos de separação. A carga de entrada rica em enxofre reage com o oxidante gerando sulfonas, caracterizando o processo de oxidação. Em seguida, o produto

gerado passa por métodos de separação para que o combustível seja isolado das sulfonas.

Os métodos de separação usados são: extração, adsorção e destilação. Ao final do procedimento, têm-se a carga livre do enxofre. Além disso, catalisadores e solventes utilizados, respectivamente, nas etapas de oxidação e separação são recuperados [4]. Nessa unidade, a oxidação e separação ocorrem isoladamente. Já no fluxograma representado na Figura 5, o procedimento é desenvolvido em uma única etapa em que o extrator reside no oxidante, sendo assim uma só unidade [4].

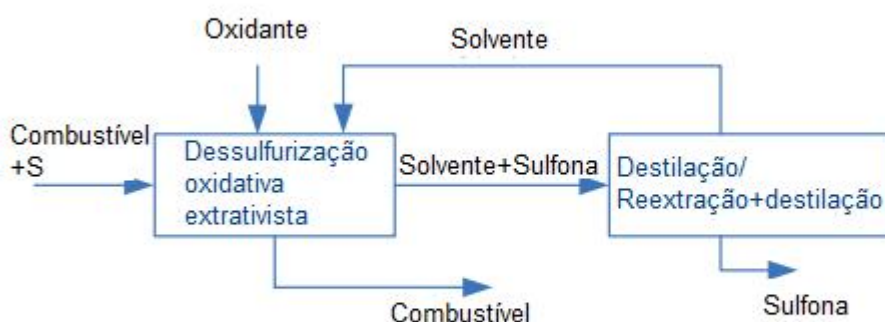


Figura 5. Fluxograma do processo de desulfurização oxidativa extrativa (EODS). Adaptado da referência [33].

Mjalli *et al.* [33] defendem que a segunda técnica, conhecida como desulfurização oxidativa extrativa (EODS), apresenta melhores resultados do que a primeira sequência (Figura 4).

A escolha do catalisador, do agente oxidante e do solvente extrator definem o desempenho do processo. Dessa forma, essas variáveis são os principais alvos das pesquisas, que buscam melhores rendimentos, custos, controle operacional e compostos ambientalmente corretos.

O oxidante mais usado para o desenvolvimento da técnica é o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). É um composto estável e, às condições ambientes de temperatura e pressão, não apresenta riscos [33]. A seguir, a Tabela 4 elenca os

oxidantes mais utilizados no processo ODS e seus respectivos poderes oxidativos (em volt e padrão hidrogênio).

Tabela 4. Oxidantes usados no processo ODS. Adaptada da referência [33].

No.	Oxidante	Oxigênio ativo (%)	Poder oxidativo (V vs. SHE)
1	H ₂ O ₂ 30% (em 100%)	14,1 (47,1)	1,78
2	Ozônio	33,3	2,07
3	t-BuOOH	17,8	—
4	KO ₂	45	1,56
5	Perácido orgânico (ácido peracético a 100% em peso)	21,1	1,81
6	Ar	23,2	1,23 (O ₂)

Já dentre os solventes mais reconhecidos estão o etilenoglicol, a acetonitrila e a água. A escolha do solvente também deve considerar a alta seletividade para que outros compostos que elevam o valor da carga não sejam extraídos durante o procedimento. Por exemplo, os isoctanos presentes na gasolina, que aumentam o desempenho do combustível por torná-lo mais resistente à compressão. Os catalisadores mais usados por muitos pesquisadores apresentam metais de transição como nióbio, vanádio, molibdênio e mangânes em sua composição, normalmente em suporte de alumina [34]. Há intensas pesquisas sobre catalisadores heterogêneos buscando alto rendimento a baixo custo.

É esperado que o método de dessulfurização oxidativa substitua o atual método baseado em altas cargas de H₂. Atualmente pesquisas vêm sendo feitas a fim de definir as melhores maneiras para sua realização, seja a partir de um catalisador, solvente ou oxidante específicos. Prezando o baixo custo, condições de controle operacionais mais moderadas, produto de boa qualidade e baixo impacto ambiental, a técnica está sendo desenvolvida para aplicação como um novo ciclo nas refinarias de petróleo.

4. METODOLOGIA

Visto o potencial do método de ODS em suprir os pontos faltosos do processo de HDS, é mister definir a possível trajetória da tecnologia a fim de maximizar esforços para que o processo de remoção de enxofre seja o mais eficaz possível. Para isso, esse trabalho foi desenvolvido a partir do monitoramento de inteligência cooperativa tecnológica complementado com análise de tendências. Inicialmente, a busca e seleção de materiais científicos (prioritariamente para artigos) ocorreu em três distintos bancos de dados: Portal de Periódicos Capes [35], *Springer Link* [36] e *Bielefeld Academic Search Engine* (BASE) [37]. Essas plataformas de pesquisa foram escolhidas devido a confiabilidade da origem e seleção das informações, além da quantidade considerável de materiais expostos. Essa etapa da pesquisa consistiu no monitoramento de dados.

O levantamento dos dados foi realizado a partir da combinação das palavras-chaves: "oxidative", "desulfurization", "oxidação" e "dessulfurização". A pesquisa foi limitada entre artigos publicados entre os anos 2008 e 2018. O uso de operadores de lógica *booleanos* (como "AND, OR, NOT") e de truncamentos (como "?", "*", "\$") também foi utilizado para refino da busca, quando necessário, já que BASE traz algumas destas funcionalidades na própria busca.

A busca foi feita no modo "busca avançada" nas três bibliotecas e ordenado de acordo com sua "relevância". O fator "relevância" trata do fator de impacto que o artigo disposto no banco de dado agrega ao mesmo devido ao número de citações, sendo parâmetro primordial para a seleção do material e, conseqüentemente, o desenvolvimento da pesquisa. Com a aplicação dos operadores para garantir maior refino, mas mantendo a busca no máximo de idiomas possível, a combinação escolhida para ser inserida nos campos bibliográficos dos quatro bancos de dados foram: "oxida*" e "desulfuriza*".

O monitoramento da técnica de dessulfurização teve como base a seleção e estudo de experimentos em três bancos de dados diferentes. Primeiramente, o mapeamento estudou o conteúdo de cada uma dessas fontes separadamente para, em seguida, fosse feita uma análise de tendências, onde foi relacionada a origem da informação e a própria informação. A construção dos gráficos foi feita a partir da ferramenta *Excel*.

5. DISCUSSÕES E RESULTADOS

Como dito anteriormente, o método de dessulfurização oxidativa é um processo que envolve várias condicionantes. Os resultados foram expostos e tratados de acordo com a pesquisa de variáveis dos estudos mais relevantes dos três bancos de dados selecionados. As principais variáveis encontradas foram catalisadores, oxidantes, solventes e substrato.

A funcionalidade dos catalisadores está relacionada à garantia de maior seletividade e polarização, gerando uma oxidação mais rápida e efetiva [38]. O catalisador estimula a acentuação da polaridade do oxidante, o que leva ao aumento na velocidade da fase líquida de oxidação orgânica, vinculada à produção dos sulfóxidos e sulfonas [39]. Os catalisadores em estudo atualmente variaram em sua composição entre ácidos orgânicos, metais de transição, compostos zeólitas, polioxometalatos e tiveram sua eficiência aferida por meio de variações de proporção de reagentes, temperatura, concentração do substrato/oxidante, tempo de reação e ciclos de uso. Foram, em sua grande maioria, classificados como heterogêneo devido à facilidade de separação e limpeza para o reuso. No monitoramento realizado, o foco da grande maioria dos experimentos esteve no rendimento da dessulfurização a partir da aplicação de diferentes catalisadores.

Os oxidantes são os responsáveis pela oxidação do composto sulfurado. Peróxido de hidrogênio, peróxidos orgânicos, superóxido de potássio, ozônio e ácido nítrico são exemplos de oxidantes utilizados em experimentos que foram estudados nessa pesquisa. Porém, em quase todos os casos analisados, o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi aplicado devido a sua alta capacidade oxidativa, elevada seletividade, geração de apenas água ao final do processo e baixa onerosidade [38, 40].

Após o processo de oxidação, a remoção das sulfonas do combustível dessulfurizado ocorre por meio do solvente extrator. A escolha do solvente extrator ideal deve considerar a contaminação e regeneração de catalisadores [41]. Notou-se que os líquidos iônicos apresentam vantagens por não serem voláteis, inflamáveis e

serem termicamente estáveis e ambientalmente corretos [42]. Além disso, esses compostos apresentam grande capacidade de ajuste de suas propriedades físico-químicas, otimizando a dessulfurização [43].

O substrato selecionado alimenta o processo e a natureza dessa carga que será tratada está intimamente relacionada à eficiência do processo. Mercaptanas, sulfetos e dissulfetos são mais facilmente removidos em condições mais brandas que o tiofeno e seus derivados [39]. Estes últimos são os compostos comumente encontrados no diesel e na gasolina. Devido a isso, tiofeno (TH), benzotiofeno (BT) e dibenzotiofeno (DBT) foram os substratos majoritariamente utilizados nos trabalhos analisados.

Outros condicionantes como temperatura, proporção de solvente/substrato/catalisador, tempo de reação e estágios de reciclo foram variados em todos os experimentos tratados a fim de se obter as melhores condições para o processo de dessulfurização oxidativa.

5.1 Mapeamento Científico

A primeira etapa da pesquisa consistiu em selecionar alguns artigos de maior relevância nos três bancos de dados a fim de obter uma orientação a respeito do conteúdo e do ponto de atuação das pesquisas. Esperava-se determinar qual das condicionantes detinha mais enfoque de pesquisa no processo de ODS, de onde originam essas fontes de pesquisa e sua periodicidade. Além disso, a partir da natureza do estudo, esperava-se qualificar o conteúdo disposto nos bancos de dados selecionados a partir do rendimento obtido no processo.

Primeiramente, observou-se que os pesquisadores selecionados buscam pleno domínio do assunto, visto que parte deles se repetiram ao longo da seleção de estudos relevantes ou, até mesmo, fizeram parte dos mesmos grupos de estudos (mesmos autores e co-autores presentes mais de uma vez). Além disso, notou-se que todos os trabalhos foram realizados à pressão atmosférica, sendo o parâmetro de pressão constante a todos as pesquisas selecionadas.

Para a rede de informações BASE, foram pontuados os seguintes trabalhos:

Tabela 5. Estudos relevantes ao processo de dessulfurização oxidativa expostos no banco BASE.

Pesquisadores	Local	Ano	Título do estudo
Rafiee <i>et al</i> [44]	Irã	2017	<i>Oxidative desulfurization of diesel by potato based-carbon as green support for H5PMo10V2O40: Efficient composite nanorod catalyst</i>
Balinge <i>et al</i> [45]	Índia	2016	<i>Deep-desulfurization of the petroleum diesel using the heterogeneous carboxyl functionalized poly-ionic liquid</i>
Choi <i>et al</i> [46]	Taiwan	2016	<i>Mixing-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using polyoxometalate/H2O2 catalytic</i>
Rafiee <i>et al</i> [47]	Irã	2016	<i>Extractive oxidative desulfurization of model oil/crude oil using KSF montmorillonite-supported 12-tungstophosphoric acid</i>
Lesbani <i>et al</i> [48]	Indonésia	2015	<i>Catalytic Desulfurization of Benzothiophene Using Keggin Type Polyoxometalates as Catalyst</i>
Akbari <i>et al</i> [49]	Irã	2014	<i>Optimization of operating conditions in oxidation of dibenzothiophene in the light hydrocarbon model</i>
Ahmad <i>et al</i> [50]	Paquistão	2016	<i>Oxidative desulfurization of tire pyrolysis oil</i>
Tetrisyanda <i>et al</i> [51]	Indonésia	2017	<i>Residue Oil Desulfurization Using Oxidation and Extraction Method</i>
Doherty <i>et al</i> [52]	Reino Unido	2015	<i>Efficient and selective hydrogen peroxide-mediated oxidation of sulfides in batch and segmented and continuous flow using a peroxometalate-based polymer immobilised ionic liquid phase catalyst</i>
Zhao <i>et al</i> [53]	China	2009	<i>Oxidative Desulfurization of Fuel Oil by Pyridinium-Based Ionic Liquids</i>
Yu <i>et al</i> [54]	China	2013	<i>Deep Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene in Simulated Oil and Real Diesel Using Heteropolyanion-Substituted Hydratalcite-Like Compounds as Catalysts</i>
Fraille <i>et al</i> [55]	Espanha	–	<i>Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of dibenzothiophene in hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: on the road to oxidative desulfurization</i>
Albayrak <i>et al</i> [56]	Turquia	2012	<i>Sonocatalytic oxidative desulfurization of thiophene and its derivatives</i>

O estudo feito por Rafiee *et al.* [44] teve como foco a caracterização de um catalisador obtido através de batata. O polioxometalato $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ mostrou ser um catalisador verde, eficiente e barato. Em relação ao oxidante H_2O_2 , 30% de concentração, foi obtido um rendimento no processo de dessulfurização de 98%. Os substratos utilizados foram dibenzotiofeno (DBT), benzotiofeno (BT) e tiofeno (TH), totalizando uma mistura com concentrado de enxofre equivalente a 1000 ppm. Além disso, o tempo de reação foi de 6 minutos a 25°C. O solvente extrator utilizado foi o etanol.

Já Balinge *et al.* [48] avaliaram um líquido poliônico funcionalizado com carboxila ácida (CFPIL) com a função tanto de catalisador como solvente extrator. Os líquidos iônicos são conhecidos por serem ambientalmente corretos, terem baixo consumo energético, reduzida geração de resíduos e serem bons substituintes aos solventes orgânicos voláteis [43]. Atuando junto ao peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%), foi obtida a taxa de 100% de remoção dos compostos sulfurados no tiofeno sendo a concentração inicial de 1500 ppm. O processo foi feito durante três horas a 70°C.

Choi *et al.* [46] também trabalharam com um polioxometalato - $H_3\bullet PW_{12}O_{40}$ - na presença do peróxido de hidrogênio como agente oxidante e compostos de brometo como solvente. Obteve-se 100% de eficiência sobre dibenzotiofeno e benzotiofeno, totalizando 500 ppm de enxofre. A reação durou 30 min e foi realizada a 70°C.

Em 2016, Rafiee *et al.* [47] pesquisaram sobre o comportamento do ácido 12-tungstofosfórico (HPW) em suporte de montmorilonita KSF (HPW/KSF) como catalisador no processo de dessulfurização oxidativa extrativa com o peróxido de hidrogênio agindo como oxidante. O etanol foi utilizado como extrator em uma reação de duas h, a 75°C. O rendimento obtido foi de 97%.

Outro estudo baseado nos polioxometalatos foi desenvolvido por Lesbani *et al.* [48]. Tendo óleo cru como substrato na presença de H_2O_2 , foi obtido 88,38% de rendimento no procedimento onde $H_3[\alpha-PW_{12}O_{40}]$ foi utilizado como catalisador. A temperatura encontrada como ideal foi de 70°C, a partir de uma variação entre 60°C e 80°C, que ocorreu em 3h de procedimento.

Akbari *et al.* [49] estudou as condicionantes de temperatura e proporção molar em um sistema composto de peróxido de hidrogênio como oxidante e ácido fórmico ($HCOOH$) como catalisador para tratar dibenzotiofeno a uma concentração

de 550 ppm de enxofre. As melhores condições encontradas foram a 57°C, uma hora de reação, com a proporção de 2,5:1 entre H₂O₂ e substrato. Foi alcançado um rendimento de 95%.

Em 2016, Ahmed *et al.* [50] estudaram um modo econômico de tratar óleo de pirólise oriundo de pneus usados. Diferentes aditivos e catalisadores foram testados, entre eles, óxido de cálcio e terra de Fuller (argila), sendo estes não muito eficazes. Ao final do processo, as condicionantes que apresentaram maior rendimento para o processo foram o uso de peróxido de hidrogênio concentrado 10% como agente oxidante e ácido acético como catalisador na proporção de 1:2 (de H₂O₂-CH₃COOH). O ácido sulfúrico como agente catalisador também foi testado, mas o seu alto custo inviabiliza o uso do composto.

Tetrisyanda *et al.* [51] trabalharam nas flutuações dos condicionantes do processo para redução do conteúdo de enxofre em óleo residual com 386,2 ppm de enxofre. O tempo de reação, temperatura, solvente extrator e proporções dos compostos foram sendo variadas ao longo do experimento. Por fim, a melhor condição para o método foi usando ácido acético como catalisador, etanol como solvente e H₂O₂ 30% como agente oxidante. A temperatura que garantiu maior rendimento foi a de 50°C, em uma reação que se estendeu por trinta minutos. As extrações durante o processo aconteceram por quatro vezes com o mesmo solvente, gerando um rendimento de 90,7%.

O catalisador iônico de fase líquida imobilizado com polímero à base de peroxometalato [PO₄{WO(O₂)₂}]₄ @PIILP foi estudado por Doherty *et al.* [52]. Na presença de sílica, as taxas de conversão foram bastante significativas, atingindo 96% em 30 min de reação a 35°C. O solvente extrator utilizado no processo foi o metanol e o agente oxidante escolhido foi o peróxido de hidrogênio 35%.

Zhao *et al.* [53] trataram em seu estudo do solvente extrator. O líquido iônico à base de N-butil-piridínio [BPy] BF₄ foi preparado para ter sua eficácia analisada no tratamento de remoção dos compostos sulfurados em cargas de tiofeno e dibenzotiofeno. Não foi utilizado catalisador no processo, somado ao líquido iônico apenas o agente oxidante H₂O₂ 30%. As melhores condições encontradas resultaram na eliminação do enxofre, nos substratos de TH e DBT, respectivamente, de 78,5% e 84,3%. A proporção da mistura entre IL/carga/oxidante utilizada foi de 1:1:0.4, a 55°C por 30 min.

Yu *et al.* [54] sintetizaram diferentes catalisadores heterogêneos e obtiveram 100% de aproveitamento com o catalisador $\text{Mg}_9\text{Al}_3(\text{OH})_{24}[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ em conjunto com peróxido de hidrogênio 30% e acetonitrila como solvente a 60°C em 2h de reação em uma carga com dibenzotiofeno e concentração de 500ppm de enxofre. Foram realizados testes em óleo diesel que garantiram a eficácia do catalisador.

Por fim, em 2012, Albayrak *et al.* [55] avaliaram o ácido fórmico em um reator sonocatalítico na presença de compostos de brometo como extrator e peróxido de hidrogênio 35% como agente oxidante. Obtiveram resultado de 98,3% de conversão no óleo diesel T922, a 30°C em apenas 15 min.

A tabela a seguir lista as principais variantes nos processos descritos acima:

Tabela 6. Resultados dos estudos analisados oriundos do banco BASE.

BASE	Catalisador	Oxidante	Solvente	Substrato	Temperatura (°C)	Reciclo	Rendimento (%)	Tempo (min)	Concentração inicial (ppm)
1	H ₅ PMo ₁₀ V ₂ O ₄₀	H ₂ O ₂ - 30%	Etanol	TH/DBT/BT	25	4	98	6	1000
2	CFPIL	H ₂ O ₂ - 30%	CFPIL	TH	70	5	100	180	1500
3	H ₃ •PW ₁₂ O ₄₀	H ₂ O ₂ - 30%	Brometo	DBT/BT	70	N/I	100	30	500
4	PW/KFS	H ₂ O ₂ - 30%	Etanol	DBT	75	7	97	120	1000
5	H ₃ [α-PW ₁₂ O ₄₀]	H ₂ O ₂ - 30%	N/I	Óleo cru	70	N/I	88,38	180	N/I
6	HCOOH	H ₂ O ₂ - 30%	N/I	DBT	57	N/I	95	60	500
7	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂ - 10%	N/I	Óleo de pirólise de pneu	50	N/I	50	60	N/I
8	CH ₃ COOH	H ₂ O ₂ - 30%	Etanol	Óleo residual	50	4	90,7	30	386,2
9	[PO ₄ {WO (O ₂) ₂ } ₄] @PILP	H ₂ O ₂ - 35%	Metanol	Sulfureto	35	N/I	96	30	N/I
10	—	H ₂ O ₂ - 30%	[BPy]BF ₄	TH/DBT	55	5	78,5/84,3	30	N/I
11	Mg ₅ Al ₃ (OH) ₂₄ [PMo ₁₂ O ₄₀]	H ₂ O ₂ - 30%	Acetonitrila	DBT	60	5	100	120	550
12	HCOOH	H ₂ O ₂ - 35%	Brometo	Óleo diesel T922	30	4	98,03	15	N/I

N/I = não informado

A segunda rede de dados analisada foi a *Springer Link*. Foram selecionados os artigos a seguir devido à ordem de relevância e qualidade:

Tabela 7. Estudos relevantes ao processo de dessulfurização oxidativa expostos no banco *Springer Link*..

Pesquisadores	Local	Ano	Título do estudo
Si <i>et al</i> [58]	China	2007	<i>Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW</i>
Li <i>et al</i> [40]	China	2013	<i>Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by molybdovanadophosphoric acid on amino-functionalized SBA-15 using hydrogen peroxide as oxidant</i>
Xuemin <i>et al</i> [59]	China	2015	<i>Synthesis of Mesoporous Silica-zirconia Supported Phosphotungstic Acid and Its Catalytic Performance for Oxidative Desulfurization of Fuel</i>
Rakhmanov <i>et al</i> [60]	Rússia	2016	<i>Two-Stage Oxidative Desulfurization of Material Containing Oil Sludge</i>
Rakhmanov <i>et al</i> [61]	Rússia	2010	<i>Hydrogen Peroxide Oxidative Desulfurization of Model Diesel Fuel Mixtures in the Presence of Crown Ethers and Transition Metal Peroxo Complexes</i>
Guseinova <i>et al</i> [62]	Azerbaijão	2011	<i>Oxidative Desulfurization of Catalytically Cracked Gasolines Produced from Blended Baku Oils</i>
Rakhmanov <i>et al</i> [63]	Rússia	2012	<i>Oxidative Desulfurization of Catalytically Cracked Gasoline with Hydrogen Peroxide</i>
Rakhmanov <i>et al</i> [64]	Rússia	2013	<i>Oxidative Desulfurization of Diesel Fraction with Hydrogen Peroxide in the Presence of Catalysts Based on Transition Metals</i>
Akopyan <i>et al</i> [65]	Rússia	2014	<i>Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuel with High Olefin Content</i>
Rakhmanov <i>et al</i> [42]	Rússia	2015	<i>Peroxide Oxidative Desulfurization of a Mixture of Nonhydrotreated Vacuum Gas Oil and Diesel Fraction</i>
Akopyan <i>et al</i> [66]	Rússia	2017	<i>Peroxide Oxidative Desulfurization of Crude Petroleum</i>
Akopyan <i>et al</i> [67]	Rússia	2017	<i>Ozone-Assisted Oxidative Desulfurization of Light Oil Fractions</i>
Tomskii <i>et al</i> [39]	Rússia	2017	<i>Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction on Vanadium-Molybdenum Catalysts</i>

Em 2007, Si *et al.* [58] sintetizaram um catalisador de Au/Ti-MWW a partir do método de impregnação de HAuCl_4 na zeólita Ti-MWW. O comportamento dele foi investigado em diferentes substratos (TH, DBT, BT, DMDBT) na presença do agente oxidante H_2O_2 30% e do extrator acetonitrila. No mesmo estudo, foram analisados outros metais, mas o composto áureo foi o que apresentou o maior rendimento. Para os substratos supracitados, os rendimentos foram de 71%, 84%, 90%, 68 %, respectivamente. Durante o procedimento foram testadas diferentes temperaturas a fim de determinar a melhor ocorrência, a temperatura ideal foi de 40°C em uma reação de três horas.

Li *et al.* [40] também utilizaram o mesmo agente oxidante em seu trabalho. Porém, o catalisador reportado mais eficiente foi o $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ em suporte SBA-15($\text{PMoV}_2/\text{SBA-15-NH}_2$). Tanto o $\text{PMoV}_2/\text{SBA-15-NH}_2$ quanto o $\text{PMoV}_2/\text{SBA-15}$ foram avaliados e caracterizados durante o estudo por seus fatores físico-químicos e por métodos espectroscópicos. As condicionantes do tratamento que garantiram 97,8% de remoção de enxofre englobam a utilização da acetonitrila como solvente extrator e peróxido de hidrogênio 30% como agente oxidante. Durante a realização do método, o aumento de temperatura acompanhou o aumento da taxa de remoção dos compostos sulfurados até 60° C, onde a taxa passou a ficar estável mesmo com o aumento da temperatura (elevada até 80° C). O rendimento máximo foi atingido com 2h de reação na temperatura ideal.

Xuemin *et al.* [59] sintetizaram, por meio de auto montagem de evaporação induzida, ácido fosfotúngstico mesoporoso em suporte de sílica-zircônia. As propriedades foram caracterizadas por métodos analíticos de difração e comprovado que a adição de zircônio potencializa a funcionalidade do ácido. Aplicando acetonitrila como solvente extrator em uma carga com dibenzotiofeno e 1000 ppm de enxofre, o maior rendimento alcançado foi de 97,2% a 60° C em uma reação de duas horas.

Em 2016, Rakhmanov *et al.* [60] analisaram a dessulfurização oxidativa em lodo de óleo com composto de brometo como solvente extrator, obtendo 83% de rendimento a 50°C e em 6h de reação. Durante o processo, algumas condicionantes foram variadas até chegar ao parâmetro de maior eficácia: temperatura, proporção molar entre agente oxidante e substrato, tempo e catalisador. Ao final do

experimento, o resultado do método supracitado ocorreu por meio do catalisador Na_2MoO_4 .

Anos antes, Rakhmanov *et al.* [61] investigaram o comportamento de coroas de éteres e compostos de metais de transição no tratamento de remoção de enxofre em cargas de DBT e DMBT. O agente oxidante utilizado foi o mesmo que na maioria dos estudos analisados, porém em concentração de 37%. O solvente extrator utilizado foi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. A reação ocorreu em 480 minutos, a 40°C , com uma taxa de remoção de 64%.

Guseinova *et al.* [62] trabalharam com gasolina craqueada. Os catalisadores mais eficientes apresentaram melhores resultados quando em conjunto: ácido fórmico e $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Como agente oxidante, o complexo de H_2O_2 com uréia (HPUC 1:1) teve melhor desempenho que o peróxido de hidrogênio na presença do $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Com a temperatura de 19°C , em um processo de 6 horas, o teor de enxofre da gasolina foi de 200 ppm para 33 ppm.

Apesar de investigarem o mesmo tipo de substrato, Rakhmanov *et al.* [63] analisaram sob o oxidante peróxido de hidrogênio 30%, diversos metais como catalisadores e variados surfactantes. O uso do ligante piridina também foi avaliado, demonstrando que acentua a ação dos complexos de peroxo-molibdênio como catalisadores. À temperatura de 50°C , os catalisadores mais eficazes foram $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ e levaram a uma taxa de 96% dos compostos sulfurados.

O peróxido de hidrogênio também foi utilizado como agente oxidante no estudo de Rakhmanov *et al.* [64], na concentração de 37%. O substrato trabalhado foi diesel não hidratado com 7260 ppm de enxofre. A análise foi focada em compostos de metais de transição, tendo o auxílio do etanol como solvente extrator. O melhor catalisador do estudo foi $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$ e gerou um rendimento de 82%, em 360 minutos de reação a 50°C .

Akopyan *et al.* [65] investigaram o comportamento de oleofinas na carga. O substrato em análise foi uma mistura contendo benzotiofeno e sulfeto de metilfenil em conjunto de alcano e alceno. Além disso, uma amostra de gasolina craqueada com um teor total de enxofre 2500 ppm e uma concentração de 20% de oleofinas também foi estudada. Dentre os catalisadores à base de metais de transição, o que melhor apresentou resultados foi $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em conjunto com ácido fórmico, a 40°C durante 3h de reação. A dacamida também foi usada no procedimento como surfactante.

Rakhmanov *et al.* [42] reportaram sobre o procedimento de dessulfurização em uma carga de mistura modelo preparada a partir de gasóleo de vácuo não hidrotratado e combustível diesel comercial da norma Euro-5, totalizando 6300 ppm de teor de enxofre. Utilizando peróxido de hidrogênio 50% e dimetilformamida como extrator, os pesquisadores obtiveram 90% de remoção de compostos sulfurosos em três horas de tratamento a 60°C. Diferentes proporções de oxidante/substrato/catalisador também foram avaliadas, sendo $\text{H}_2\text{O}_2\text{:S:HCOOH} = 4\text{:}1\text{:}1$ a ideal.

No ano de 2017, Akopyan *et al.* [66] variaram diversos condicionantes como catalisadores e solventes em meio ao oxidante H_2O_2 a fim de obter o melhor rendimento no tratamento de óleo cru com 13700 ppm de teor de enxofre. Diferentes proporções de reagentes e surfactantes também foram analisados. Os melhores resultados obtidos ocorreram a 20°C, em um processo de duas horas, tendo dimetilformamida como solvente extrator e ácido fórmico como catalisador.

No mesmo ano, Akopyan *et al.* [67] propuseram um modelo de dessulfurização oxidativa baseada em metais de transição em interação com ozônio como agente oxidante. O processo foi aplicado a nafta com teor de enxofre em 900 ppm e condicionantes como tempo e temperatura foram variados a fim de se chegar aos parâmetros mais rentáveis. Utilizando gluconato de sódio como ligante, a uma temperatura de 50°C, em duas horas de reação, o rendimento de 80% foi obtido a partir do catalisador CuSO_4 .

Por fim, Tomskii *et al.* [39] analisaram catalisadores a base de vanádio e molibdênio em cargas de diesel e de uma mistura modelo de tiofeno, com auxílio de oxigênio atmosférico. Variações nos reagentes foram também investigadas a fim de chegarem na proporção de maior rendimento: a temperatura, volume de oxidante e catalisador foram estudados. O reciclo gerou bons resultados até sua terceira ordem, decrescendo o rendimento a cada uma delas. Em uma hora de reação, a 275°C, em presença de $0.4\text{V}_2\text{O}_5\cdot 0.6\text{MoO}_3$ como catalisador, a taxa de remoção de enxofre foi de 81,7%.

A tabela a seguir reúne as principais variações observadas nos dos estudos em análise oriundos da plataforma *Springer Link*:

Tabela 8. Resultados dos estudos analisados oriundos do banco *Springer Link*.

<i>Springer Link</i>	Catalisador	Oxidante	Solvente	Substrato	Temperatura (°C)	Reciclo	Rendimento (%)	Tempo (min)	Concentração inicial (ppm)
1	Au/Ti-MWW	H ₂ O ₂ 30%	Acetonitrila	TH/DBT/BT/DMDBT	40	N/I	71/84/90/68	180	1000
2	PMoV ₂ / SBA-15-NH ₂	H ₂ O ₂ 30%	Acetonitrila	DBT	60	6	97,8	120	1000
3	HPWSZ(30)	H ₂ O ₂ 30%	Acetonitrila	DBT	60	3	97,2	120	500
4	Na ₂ MoO ₄	H ₂ O ₂ 30%	Brometo	Lodo de óleo	50	N/I	83	360	N/I
6	Coroa de éter de Aldrich/SiO ₂ /Al ₂ O ₃	H ₂ O ₂ 37%	Na ₂ S ₂ O ₃	DBT/DMDBT	40	N/I	64	480	N/I
7	Mo/Al ₂ O ₃ + HCOOH	HPUC 0.1	—	Gasolina craqueada	30	N/I	83,5	360	200
8	[Cu(NH ₃) ₄]CO ₃ + NaOH	H ₂ O ₂ 30%	—	Gasolina craqueada (IBP-205)	50	3 (adicionais)	96	120	355
9	H ₃ PMo ₆ W ₆ O ₄₀	H ₂ O ₂ 37%	Etanol	Diesel não hidrotratado	50	N/I	82	360	7260
10	Na ₂ WO ₄ •2H ₂ O + HCOOH	H ₂ O ₂ 37%	Dacamida	Gasolina craqueada com 20% de oleofinas	40	N/I	96	180	1770
11	HCOOH	H ₂ O ₂ 50%	Dimetilformamida	Euro diesel/gasóleo de vácuo	60	N/I	90	360	6300
12	HCOOH	H ₂ O ₂ 20%	Dimetilformamida	Óleo cru	20	N/I	80	120	13700
13	CuSO ₄ + CeH ₁₁ NaO ₇	O ₃	Gel de sílica	Nafta	50	N/I	80	120	900
14	0.4V ₂ O ₅ · 0.6MoO ₃ N/I = não informado	O ₂	—	TH/óleo diesel	275	3	81,7	60	N/I

O terceiro banco de dados em que foram selecionados artigos a respeito de dessulfurização oxidativa foi o Periódicos CAPES. As pesquisas de maior relevância pontuadas foram listadas a seguir:

Tabela 9. Estudos relevantes ao processo de dessulfurização oxidativa expostos no banco CAPES.

Pesquisadores	Local	Ano	Título do estudo
McNamara <i>et al</i> [68]	EUA	2013	<i>Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds</i>
Li <i>et al</i> [69]	China	2012	<i>Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with C5H9NO-SnCl2 coordinated ionic liquid</i>
Hasan <i>et al</i> [70]	República da Korea	2011	<i>Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO₃/ZrO₂ catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts</i>
Yang <i>et al</i> [71]	China	2016	<i>Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using exanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve</i>
Xiao <i>et al</i> [72]	China	2016	<i>Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a flower-like WO₃.H₂O catalyst in an organic biphasic system</i>
Huang <i>et al</i> [73]	China	2008	<i>Direct synthesis of mesoporous TiO₂ and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization</i>
Ge <i>et al</i> [74]	China	2011	<i>Catalytic Oxidative Desulfurization of Gasoline Using Ionic Liquid Emulsion System</i>
Ramos-Luna <i>et al</i> [75]	México	2010	<i>Effect of Sulfates and Reduced-Vanadium Species on Oxidative Desulfurization (ODS) with V₂O₅/TiO₂ Catalysts</i>
Lorençon <i>et al</i> [76]	Brasil	2014	<i>Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes</i>
Zhao <i>et al</i> [77]	China	2016	<i>Preparation of WO₃/g-C₃N₄composites and their application in oxidative desulfurization</i>
Chen <i>et al</i> [78]	China	2015	<i>Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock</i>
Xu <i>et al</i> [79]	China	2012	<i>Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using Na₇H₂LaW₁₀O₃₆·32H₂O in [bmim]BF₄ at Room Temperature</i>

Em 2013, McNamara *et al.* [68] investigaram dois diferentes compostos: um baseado em titânio, MIL-125, e outro em vanádio, MIL-47. No estudo, estes compostos foram sintetizados, caracterizados e empregados como catalisadores. A temperatura da reação variou de 60 ° C para 80 ° C e, em seguida, 100 ° C. O catalisador baseado em vanádio apresentou rendimentos muito melhores e mais rápido que o MIL-125. Porém, este último composto mostrou-se menos degradado quando comparado ao MIL-147.

Li *et al.* [69] reportaram a atividade do líquido iônico $C_5H_9NO \cdot SnCl_2$ como solvente no método de EODS. O peróxido de hidrogênio foi utilizado como oxidante junto ao CH_3COOH . Variadas proporções de oxidante, substrato e catalisador foram analisadas a fim de garantir o mais rentável. A temperatura e tempo de reação também foram condicionantes que sofreram flutuações. Os autores realizaram também comparações com outros líquidos iônicos. Em seis ciclos, o rendimento do procedimento decaiu de 94,8% para 93,8%. A reação ocorreu a 30°C durante 30 minutos e apresentou melhor resultado que na análise com óleo diesel, sob os mesmos parâmetros. De acordo com os autores, isso ocorreu devido a presença de compostos aromáticos e maiores concentrações de oxigênio e nitrogênio no óleo diesel que no modelo experimentado.

Já Hasan *et al.* [70] estudaram as características de catálise e calcinação de compostos WO_x/ZrO_2 constatando suas vantagens de alta estabilidade térmica, sítios ativos fortes e boas propriedades redox. A pesquisa apontou que a calcinação dos catalisadores a diferentes temperaturas mudou a capacidade catalítica dos materiais, sendo a melhor delas a 700°C. A temperatura que melhor mostrou resultados para oxidação foi 75°C em duas horas de procedimento. Ao final do melhor processo, foi possível remover 91% do enxofre da carga.

Yang *et al.* [71] utilizaram o peróxido de ciclohexanona solúvel em óleo como oxidante no processo de dessulfurização que tinha como fim atestar o catalisador $MoO_3/4A$ para o processo de tratamento em estudo. Os parâmetros de condições da reação como temperatura, tempo e concentrações foram também avaliadas. Ao final do processo, as melhores condicionantes foram: temperatura a 100°C, 30 minutos de reação, com a proporção de 2,5:1 entre oxidante/carga. Os autores também desenvolveram o processo analiticamente por meio do método “Box–Behnken design”, otimizando o processo em 100%.

Xiao *et al.* [72] sintetizaram compostos de $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e caracterizaram suas propriedades físico-químicas e sua funcionalidade como catalisador na oxidação da carga. A acetonitrila foi utilizada como solvente extrator e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante do procedimento. A reação atingiu seu máximo de 94,5% a 70°C e em uma hora de reação. Nessa pesquisa, os efeitos dos condicionantes também foram avaliados e reportou-se o máximo de 6 ciclos efetivos

Huang *et al.* [73] sintetizaram materiais mesoporosos de dióxido de titânio preparado com titanato de tetrabutilo. O catalisador ácido fosfotúngstico junto a um composto de brometo foi incorporado no interior do TiO_2 por meio de gel processado. O processo de dessulfurização oxidativa ocorreu em 2 minutos, na presença de H_2O_2 , a 80°C, removendo 98% de compostos de enxofre presentes na carga dibenziltiofeno (300 ppm).

Ge *et al.* [74] produziram o catalisador antifillico $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{N}(\text{CH}_3)_3]_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$ para que, na presença de líquidos iônicos imiscíveis com a água, possam ser avaliados no processo de remoção de enxofre nas cargas contendo benzotiofeno, dibenzotiofeno e dimetil-dibenzotiofeno.. Utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, a reação de dessulfurização mais rentável com essa mistura ocorreu a 30°C, em 150 minutos de reação. 99,1% dos compostos sulfurados foram removidos na melhor das amostras. Durante a pesquisa, as condicionantes foram variadas e o ciclo manteve a mesma taxa de remoção por 5 ciclos.

Ramos-Luna *et al.* [75] sintetizaram catalisadores para o processo de dessulfurização constituídos de óxidos de vanádio suportados com titânio, a partir de espalhamento térmico e impregnação a distintas condições de preparo. Durante a pesquisa, os autores caracterizaram a produção e analisaram a distribuição do vanádio e a relação com sua função catalítica. Notou-se que tais óxidos de vanádio sofrem modificação quando em contato com o solvente e, conseqüentemente, mudando sua capacidade de catalisar. Dentre as amostras realizadas, o catalisador que gerou maior redução no teor de enxofre foi o VTi-SR417. Na presença do peróxido de hidrogênio e utilizando acetonitrila como solvente extrator, o procedimento teve rendimento de 67,9%.

Em 2014, Loreçon *et al.* [76] produziram nanotubos de titanato de hidrogênio ou sódio a partir de um tratamento hidrotérmico alcalino e estudaram a atividade catalítica em uma carga rica em dibenzotiofeno. Os catalisadores Na-

TiNTs foram inativados nas reações de ODS. Os autores defendem que isso ocorreu devido à sua baixa capacidade de adsorção de DBT. Entretanto, H-TiNTs mostraram excelente desempenho catalítico nas mesmas condições experimentais. A remoção de enxofre foi completa a 25° C em uma reação de 3h, onde o agente oxidante foi o peróxido de hidrogênio.

Já Zhao et al. [77] sintetizaram WO₃/g-C₃N₄ por meio de calcinação em diferentes tempos de reação a fim de testá-lo como catalisador no processo de dessulfurização. O composto foi caracterizado e as variáveis do processo também foram reguladas até que se encontrasse as melhores condições de operação. Concluiu-se que, na presença de H₂O₂ 30%, a 60°C, 91,2% de DBT são removidos da carga em três horas de reação. O reciclo mostrou significantes resultados em até 5 reutilizações. Além disso, a presença do líquido iônico como extrator também interferiu na composição sulfurosa da carga composta inicialmente de 500 ppm.

Chen *et al.* [78] analisaram a funcionalidade dos líquidos iônicos [(CH₂)₄SO₃HMIIm][Tos] e [(CH₂)₄SO₃HMIIm][ZnCl₃] como catalisador e solvente extrator em óleo diesel. Os efeitos de temperatura, tempo de reação e proporção molar também foi avaliada na pesquisa. Os resultados obtidos mostraram que os catalisadores sintetizados conseguiram remover, respectivamente, 43,7 e 40,7% de enxofre em três horas de reação. As temperaturas de máximo rendimento divergiram em 75°C e 60°C. Os autores também afirmaram que a técnica de dessulfurização oxidativa extrativa é mais eficiente que o método realizado em partes.

Por fim, Xu et al. [79] reportaram sobre os desempenhos do catalisador polioxometalato Na₇H₂LnW₁₀O₃₆·32H₂O (Ln = Eu, La), do extrator [bmim]BF₄ e do oxidante H₂O₂. Os efeitos das variantes do processo também foram analisadas a fim de obter os melhores parâmetros. O estudo também traz um comparativo de outros trabalhos que relacionaram líquidos iônicos e ácidos polioxometalatos. A atividade dos compostos foram bastante expressivas, visto que em 30 min e a 25°C foram removidos 100% dos substratos presentes. Durante os ciclos realizados, a taxa de remoção não decai nem 1% total. Dessa forma, estudo afirma a qualidade de POM/IL no procedimento de EODS.

A tabela a seguir sumariza os principais pontos das pesquisas analisadas e selecionadas do Periódicos CAPES.

Tabela 10. Resultados dos estudos analisados oriundos do banco Periódicos CAPES.

Capes	Catalisador	Oxidante	Solvente	Substrato	Temperatura (°C)	Resíduo	Rendimento (%)	Tempo (min)	Concentração inicial (ppm)
1	MIL-125/MIL-47	N/I	N/I	TH/DBT/BT	80	N/I	–	<10	N/I
2	–	H ₂ O ₂ + CH ₃ COOH	C ₅ H ₉ NO · SnCl ₂	DBT	30	6	94,8	30	N/I
3	WO ₃ /ZrO ₂ (WO ₃ a 700°C)	H ₂ O ₂ 30%	Acetonitrila	TH/DBT	75	4	91	120	1000
4	MoO ₃ /4A	CYHPO	dimetilacetamida	DBT/BT	100	4	99	30	500
5	WO ₃ •H ₂ O	H ₂ O ₂ 30%	Acetonitrila	DBT	70	6	94,5	60	4000
6	Ácido fosfotúngstico/brometo/TiO ₂	H ₂ O ₂ 30%	Brometo	DBT	80	N/I	98	2	300
7	[(C ₁₈ H ₃₇ N)(CH ₃) ₃] ₇ [PW ₁₁ O ₃₈]	H ₂ O ₂ 30%	[Bmim]PF ₆	DBT/DMBT/BT	30	5	99,1	150	N/I
8	VTI-SR417	H ₂ O ₂ 30%	Acetonitrila	DBT	227	N/I	67,9	90	609
9	H-TINT	H ₂ O ₂ 30%	N/I	DBT	25	5	100	180	500
10	WO ₃ /g-C ₃ N ₄	H ₂ O ₂ 30%	Líquido iônico	DBT	60	5	91,2	180	500
11	[(CH ₂) ₄ SO ₃ Hmim][Tos]/[(CH ₂) ₄ SO ₃ Hmim][ZnCl ₃]	H ₂ O ₂ 30%	[(CH ₂) ₄ SO ₃ Hmim][Tos]/[(CH ₂) ₄ SO ₃ Hmim][ZnCl ₃]	Óleo diesel	75/60	5	43,7/40,7	180	225
12	Na ₇ H ₂ LnW ₁₀ O ₃₈ ·32H ₂ O (Ln = Eu, La)	H ₂ O ₂ 30%	[bmim]BF ₄	DBT/DMBT/BT	25	N/I	100	30	1000

N/I = não informado

5.2 Análise do Mapeamento Científico

A partir das informações coletadas, foi possível tratar os dados de forma a normatizar o processo de dessulfurização oxidativa. A tabela e o gráfico a seguir reportam a frequência das faixas de temperatura que definiram o sucesso do método empregado:

Tabela 11. Frequência das temperaturas nos estudos de ODS analisados.

Temperatura (°C)	Frequência
20	1
25	3
30	4
35	1
40	3
45	0
50	6
55	2
60	6
65	0
70	4
75	3
80	2
>85	3

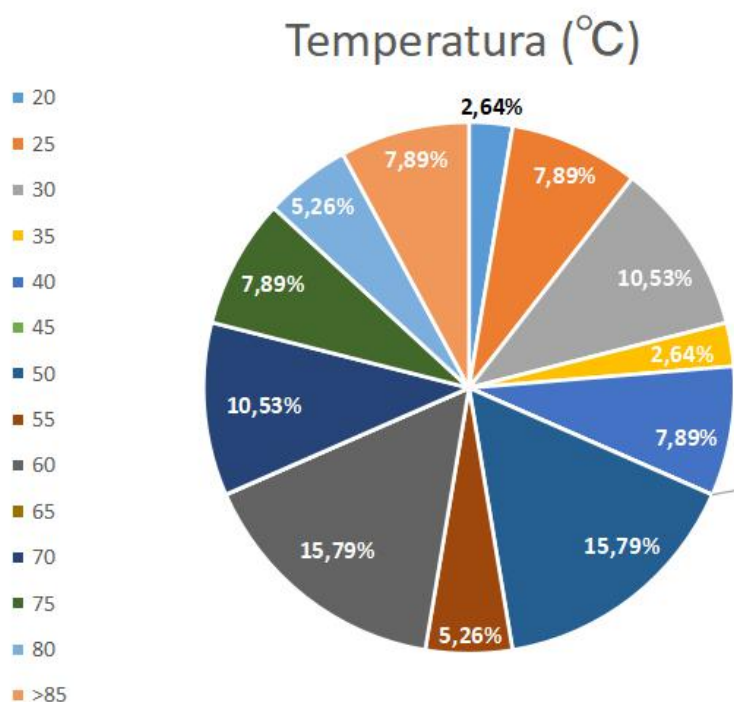


Figura 6. Gráfico de frequência das temperaturas nos estudos de ODS analisados.

Percebe-se que as temperaturas ideais para o processo são mais amenas que no HDS. Dessa forma, ofertam maior facilidade de controle e menor periculosidade no sistema de tratamento. Nota-se também que, na maioria dos casos selecionados, as temperaturas mais apropriadas e mais frequentes foram 50°C e 60°C.

Além da temperatura, o tempo de reação entre os estudos flutuou entre 2 min e 8h. A tabela e gráfico a seguir registram a frequência dos tempos de reação:

Tabela 12. Frequência dos tempos de reação nos estudos de ODS analisados.

Tempo (min)	Frequência
<30	3
30	7
60	4
90	1
120	8
150	1
180	7
>180	5

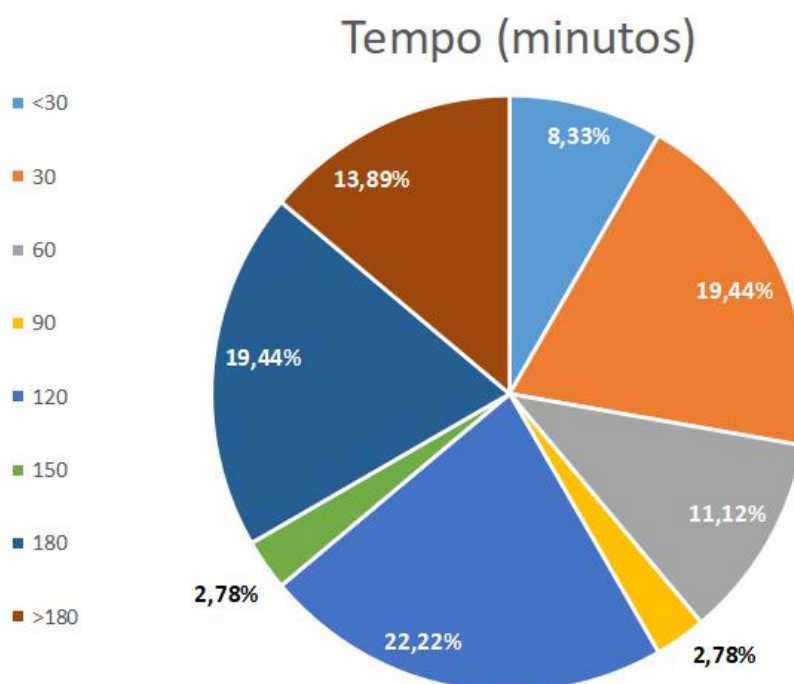


Figura 7. Gráfico de frequência dos tempos de reação nos estudos de ODS analisados.

Percebe-se que na maioria dos experimentos, a mais elevada taxa de remoção de compostos sulfurados ocorre principalmente nas duas primeiras horas de reação.

Além disso, pode-se confirmar que o peróxido de hidrogênio (H_2O_2 30%) é o agente oxidante mais utilizado no processo de ODS e EODS. Em 87,50% das

pesquisas selecionadas, H_2O_2 foi aplicado no processo de oxidação principalmente pelo seu baixo custo e por gerar, como resíduo, apenas água.

Notou-se que 68,3% da carga utilizada nas análises consistiu em uma mistura modelo, ou seja, solução formada de compostos sulfurados (principalmente, tiofeno, dibenzotiofeno e benzotiofeno) em um hidrocarboneto. Os outros 31,7% foram cargas de combustíveis reais que passaram pelo processo de ODS, sendo que o óleo diesel foi o mais recorrente dentre eles.

Os objetivos mais frequentes nos estudos analisados foram a caracterização de um composto como catalisador ou solvente e, conseqüentemente, a análise de sua funcionalidade. Catalisadores a base de metais em transição como molibdênio, vanádio, titânio e zircônia foram estudos recorrentes durante o mapeamento. Os compostos polioxometalatos também fundamentaram muitos experimentos catalíticos.

Quanto aos solventes extratores, os líquidos iônicos foram recorrentes compostos analisados e sintetizados em detrimento da acetonitrila e etanol, com eficiência no método já comprovada.

Por fim, pode-se perceber que 80,5% das pesquisas analisadas oferecem um rendimento de processo maior que 80%. Esse fato afirma que não só o método é funcional e eficaz, mas também que a aplicação de diferentes materiais e parâmetros reacionais de operação resultam em excelentes resultados.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização dos parâmetros do método de hidrodessulfurização possibilitou pontuar desvantagens no processo que o tornam inviável ambiental e financeiramente. A partir da aplicação de métodos de prospecção tecnológica foi realizado um mapeamento científico sobre métodos de dessulfurização oxidativa como procedimento substituinte ao atual (HDS).

O mapeamento prospectivo proposto baseou-se na coleta de pesquisas de alta relevância sobre dessulfurização oxidativa nos últimos 10 anos. A seleção de artigos científicos ocorreu em três diferentes bancos de dados: BASE, *Springer Link* e Periódicos CAPES. A partir das análises e resultados de cada estudo selecionado, foi possível mapear algumas condicionantes do método como catalisador, temperatura, tempo de reação, reciclos, dentre outros. Além disso, foi possível identificar tendências de pesquisa a respeito de parâmetros como solvente extrator, agente oxidante e catalisador.

O peróxido de hidrogênio teve seu uso patenteado em 1960 e desde então vem sendo consolidado como o agente oxidante ideal para o processo. A utilização de compostos a base metais de transição, assim como a adição de outros metais ao catalisador foram objetos de pesquisa em boa parte dos estudos monitorados. As proporções de carga/catalisador/solvente também foram parâmetros alterados em todos as pesquisas a fim de se obter a condição mais rentável. No geral, os melhores rendimentos de processo foram atingidos com as temperaturas entre 50°C e 60°C. Além disso, o tempo de reação mais frequente nas pesquisas analisadas foi de duas.

O monitoramento dos artigos científicos nos três bancos de dados citados revelou que alguns dos pesquisadores selecionados vem arduamente trabalhando no método de dessulfurização oxidativa, visto que pôde-se notar o mesmo autor em distintos trabalhos analisados. Dessa forma, pôde-se perceber o elevado fator de impacto dos estudos realizados pelos autores selecionados. Também notou-se que uma significativa parcela das pesquisas foram oriundas da Rússia e China. Isso revela que esses dois países tem intenso desenvolvimento científico e incentivo à pesquisa na área de dessulfurização oxidativa. Outros países orientais como Paquistão e Indonésia reportaram expressivos resultados. Percebeu-se também que

a taxa de remoção dos compostos sulfurados nos estudos mapeados concentrou-se acima de 80% em 80,5% dos casos estudados. Essa característica fortalece a técnica em estudo como método de qualidade satisfatória substituinte à técnica de HDS.

Por fim, a metodologia aplicada foi restrita a partir do uso de operadores *booleanos* e expressões combinatórias de busca. A expansão quantitativa e qualitativa desse mapeamento em trabalhos futuros pode garantir maior confiabilidade às informações reunidas. Além disso, a verificação de parâmetros que são ofertados hoje no mercado petrolífero acrescentaria ao potencial do mapeamento desenvolvido consideravelmente.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IEA - Agência Internacional de Energia. *Statistics*. 2014.
2. Silva, L. S. Mecanismo da reação de hidrodessulfurização do Tiofeno empregando o Método PM6. 2009. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba João Pessoa, 2009.
3. Speitght, J. G. The desulfurization of heavy oils and residua. Segunda edição. Nova Iorque, Estados Unidos: Marcel Dekker, 1999. 458 p. ISBN: 0-8247-8921-0
4. Ja'fari, M.; Ebrahimi, S. L.; Khosravi-Nikou, M. R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 40, p. 955-968, 2018.
5. Dietz, A. C. Modelagem e simulação de reatores de hidrotratamento (HDT) de correntes de diesel. 2014. 95 p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014.
6. Speitght, J. G. The refinery of the future. Primeira edição. Reino Unido: Elsevier, 2011. 395 p. DOI: 10.1016/B978-0-8155-2041-2.10001-3
7. Speight, J. G. The chemistry and technology of petroleum. Quarta edição. Florida, Estados Unidos: CRC Press, 953 p., 2007.
8. Aguiar, A. C. S. Dessulfurização oxidativa da mistura dibenzotiofeno / isoctano. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2007.
9. Diesel Fuels Standards and Rulemakings. <<https://www.epa.gov/diesel-fuel-standards/diesel-fuel-standards-and-rulemakings>>. Acesso em: 27 de Setembro de 2017.
10. Automotive Diesel Fuel. <https://www.dieselnat.com/standards/eu/fuel_automotive.php>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.

11. Resolução CONAMA Nº18.
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
12. Resolução CONAMA nº 18
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
13. Resolução CONAMA nº 05, de 15 de junho de 1989.
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
14. Resolução CONAMA nº 03.
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. Acessado em: 28 de Setembro de 2017.
15. Decreto Legislativo Nº 144, de 2002.
<<http://www2.camara.leg.br/legin/fed/decleg/2002/decretolegislativo-144-20-junho-2002-458772-norma-pl.html>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
16. Resolução CONAMA nº 373, de 09 de Maio de 2006.
<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
17. Resolução CONAMA Nº 403/2008.
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=591>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
18. Resolução CONAMA Nº 415/2009.
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=615>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
19. Resolução CONAMA Nº 418/2009.
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=618>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
20. Óleo Diesel. <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel>>. Acesso em: 28 de Setembro de 2017.
21. Coelho, G. M. Prospecção Tecnológica: Metodologias e experiências nacionais e internacionais. Nota técnica 14. Projeto CTPETRO. 2003.
22. Íntepe, G.; Bozdog, E.; Koc, T. The selection of technology forecasting method using a multi-criteria interval-valued intuitionistic fuzzy group decision making approach. *Computers & Industrial Engineering*, Turquia, v.65, p. 277-285, 2013.

23. Bastistella, C., Toni, A. F. A methodology of technological foresight: A proposal and field study. *Technological Forecasting & Social Change*, Udine, Itália, v.78, p. 1029-1043, 2011.
24. Coates, V.; Farooque, M.; Klavans, R.; Lapid, K.; Linstone, H. A.; Pistorius, C.; Porter, A. L. On the future of technological foresight. *Technological Forecasting and Social Change*, New York, v. 67, p. 1-17, 2001.
25. Madani, F.; Weber, C. The evolution of patent mining: Applying bibliometrics analysis and keyword network analysis. *World Patent Information*, v. 46, p. 32-48, 2016.
26. Hamarat, C.; Kwakkel, J. H.; Pruyt, E. Adaptative Robust Design under deep uncertainty. *Technological Forecasting & Social Change*, Holanda, v.80, p. 408-418, 2013.
27. Jeong,Y.; Yoon, B. Development of patent roadmap based on technology roadmap by analyzing patterns of patent development. *Technovation*, Coréia do Sul, v. 39-40, p. 37-52, 2015.
28. Altuntas, S.; Derell, T.; Kusiak, A. Forecasting technology sucess based on patent data. *Technological Forecasting & Social Change*, Turquia, v. 96, p. 202-214, 2015.
29. Teixeira, L. P. Prospecção Tecnológica: importância, métodos e experiências da Embrapa Cerrados. Planaltina, Distrito Federal, 2013.
30. Firat, A. K.; Madnick, S.; WOON, L. W. Technological Forecasting - A Review, Cambridge, Massachusetts, 2008.
31. Freyermuth, H. B.; Buc, S. R.; Schultz, H. S. Production of Sulfoxides and Sulfonas. US Patent 3,006,963, 1961.
32. BP CO., THE BRITISH PETROLEUM COMPANY. Desulphurisation of Hydrocarbon of Materials. US 94932, 1964.
33. Mjalli, F. S.; Ahmed, O. U.; Al-Wahaibi, T.; Al-Wahaibi, T.; AlNashef, I. M. Deep oxidative desulfurization of liquid fuels. *De Gruyter*, v. 30(4), 2014.
34. Caero, L. C.; Hernández, E.; Pedraza, F.; Murrieta, F. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part.I Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 564-569, 2005.

35. CAPES. Periódicos Capes/MEC. <http://www-periodicos-capes-gov-br.ez110.periodicos.capes.gov.br/index.php?option=com_pcontent&view=pcontent&alias=missao-objetivos&Itemid=102>. Acesso em: 13 de Outubro de 2017.
36. *Springer Link*. Disponível em: <<https://link.springer.com/>>.
37. BASE, *Bielefeld Academic Search Engine*. Disponível em: <<https://www.base-search.net/>>
38. Ja'fari, M.; Ebrahimi, S. L.; Khosravi-Nikou, M. R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review. *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 40, p. 955-968, 2018.
39. Tomskii, I. S.; Vishnetskaya, M. V.; Vakhrushin, P. A.; Tomskaya, L. A. Oxidative Desulfurization of Straight-Run Diesel Fraction on Vanadium–Molybdenum Catalysts. *Petroleum Chemistry*, v. 57, No. 10, p. 908–913, 2017.
40. Jinlei, L.; Bing, H.; Junjun, T.; Zhuang, J. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by molybdovanadophosphoric acid on amino-functionalized SBA-15 using hydrogen peroxide as oxidant. *Transition Metal Chemistry*, v. 38, n. 5, p.495-501, 2013.
41. Chen, X.; Guan, Y.; Abdeltawab, A. A.; Al-Deyab, S. S.; Yuan, X.; Wang, C.; Yu, G. Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock, *Fuel*, v. 146, p. 6-12, 2015.
42. Rakhmanov, E. V.; Domashkin, A. A.; Myltykbaeva, Z. K.; Kairbekov, Z.; Shigapova, A. A.; Akopyan, A. V.; Anisimov, A. VI. Peroxide oxidative desulfurization of a mixture of nonhydrotreated vacuum gas oil and diesel fraction. *Petroleum Chemistry*, v. 56, n. 8, p.742-744, 2016.
43. Zhao, H.; Baker, G. A. Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A review. *Frontiers Of Chemical Science And Engineering*, v. 9, n. 3, p.262-279, 2015.
44. Rafiee, E., Joshaghani, M., Abadi, P. G. Oxidative desulfurization of diesel by potato based-carbon as green support for H₅PMo₁₀V₂O₄₀: Efficient composite nanorod catalyst, *Journal of Saudi Chemical Society*, v. 21, p. 599-609, Issue 5, 2017.
45. Balinge, K. R., Khiratkar, A. G., Krishnamurthy, M., Patle, D. S., Cheralathan K. K., Bhagat, P. R. Deep-desulfurization of the petroleum diesel using the

- heterogeneous carboxyl functionalized poly-ionic liquid, *Resource-Efficient Technologies*, v. 2, Supplement 1, p. 105-113, 2016
46. Choi, A. E. S., Roces, S., Dugos, N., Wan, M., Mixing-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using polyoxometalate/H₂O₂ catalytic system, *Sustainable Environment Research*, v. 26, Issue 4, p. 184-190, 2016.
 47. Rafiee, E., Sahraei, S.; Moradi, G. R.. Extractive oxidative desulfurization of model oil/crude oil using KSF montmorillonite-supported 12-tungstophosphoric acid. *Petroleum Science*, v. 13, n. 4, p.760-769, 2016.
 48. Lesbani, A., Marpaung, A., Verawaty, M., Amalia, H. R., Mohadi, R. Catalytic Desulfurization of Benzothiophene Using Keggin Type Polyoxometalates as catalyst. *The Journal Of Pure And Applied Chemistry Research*, v. 4, n. 1, p.5-11, 2015.
 49. Akbari, A., Omidkhak, M., Towfighi, D. Optimization of operating conditions in oxidation of dibenzothiophene in the light hydrocarbon model. *Chemical Industry And Chemical Engineering Quarterly*, v. 20, n. 3, p.315-323, 2014.
 50. Ahmad, S., Ahmad, M. I., Naeem, K., Humayun, M., Zaeem, S., Faheem, F. Oxidative desulfurization of tire pyrolysis oil. *Chemical Industry And Chemical Engineering Quarterly*, v. 22, n. 3, p.249-254, 2016.
 51. Tetrisyanda, R., Wiguno, A., Ginting, R. R., Dzikrillah, M. C., Wibawa, G. Residue Oil Desulfurization Using Oxidation and Extraction Method. *Indonesian Journal Of Chemistry*, v. 18, n. 2, p.242-250, 2018.
 52. Doherty, S., Knight, J. G., Carroll, M. A., Ellison, J. R., Robson, S. J., Stevens, S., Hardacre, S., Goodrich, P. Efficient and selective hydrogen peroxide-mediated oxidation of sulfides in batch and segmented and continuous flow using a peroxometalate-based polymer immobilised ionic liquid phase catalyst. *Green Chemistry*, v. 17, n. 3, p.1559-1571, 2015.
 53. Zhao, D., Wang, Y., Duan, E. Oxidative Desulfurization of Fuel Oil by Pyridinium-Based Ionic Liquids. *Molecules*, v. 14, n. 11, p.4351-4357, 2009.
 54. Yu, F., Wang, R. Deep Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene in Simulated Oil and Real Diesel Using Heteropolyanion-Substituted Hydrotalcite-Like Compounds as Catalysts. *Molecules*, v. 18, n. 11, p.13691-13704, 2013.
 55. Fraile, J. M., Gil, C., Mayoral, J. A., Muel, B., Roldán, L., Vispe, E., Calderón, S., Puente, F. Heterogeneous titanium catalysts for oxidation of dibenzothiophene in

- hydrocarbon solutions with hydrogen peroxide: On the road to oxidative desulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 180, p. 680-686, 2016.
56. Albayrak, A. T., Gurkaynak, M. A. Sonocatalytic Oxidative Desulfurization of Thiophene and Its Derivatives. *Procedia Engineering*, v. 42, p.1711-1719, 2012.
 57. Ja'fari, M., Ebrahimi, S. L., Khosravi-Nikou, M. R. Ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation of liquid hydrocarbon fuels: A critical review, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 40, p. 955-968, 2018.
 58. Si, X., Cheng, S., Lu, Y., Gao, G., He, M. Oxidative Desulfurization of Model Oil over Au/Ti-MWW. *Catalysis Letters*, v. 122, n. 3-4, p.321-324, 2007.
 59. Xuemin, Y. Kai, D., Ping., M. Synthesis of mesoporous silica-zirconia supported phosphotungstic acid and its catalytic performance for oxidative desulfurization of fuel. *Journal Of Wuhan University Of Technology-mater. Sci. Ed.*, v. 30, n. 2, p.261-265, 2015.
 60. Rakhmanov, E. V., Akopyan, A.V., Tarakanova, A. V., Lesin, S. V. Vinokurov, V. A., Glotov, A. P, Movsesyan, A. K., Anisimov, A. V. Two-stage oxidative desulfurization of material containing oil sludge. *Theoretical Foundations Of Chemical Engineering*, v. 51, n. 5, p.830-834, 2017.
 61. Rakhmanov, E. V., Jinyuan, D., Fedorova, O. A., Tarakanova, A.V., Anisimov A. V.. Hydrogen peroxide oxidative desulfurization of model diesel fuel mixtures in the presence of crown ethers and transition metal peroxo complexes. *Petroleum Chemistry*, v. 51, n. 3, p.216-221, 2011.
 62. Guseinova, A. D., Mirzoeva, L. M., Yunusov, S. G., . Abbasov, M. F., . Guseinova, I. S. Oxidative desulfurization of catalytically cracked gasolines produced from blended Baku oils. *Petroleum Chemistry*, v. 52, n. 2, p.126-129, 2012.
 63. Rakhmanov, E. V., Anisimov, A.V., Tarakanova, A. V., Baleeva, N. S., Guluzade, D. Oxidative desulfurization of catalytically cracked gasoline with hydrogen peroxide. *Petroleum Chemistry*, v. 53, n. 3, p.201-204, 2013.
 64. Rakhmanov, E. V., Tarakanova, A. V., Valieva, T., Akopyan, A.V., Litvinova, V. V.,Maksimov, A.L., Anisimov, A.V., Vakarin, S. V., Semerikova, O. L., Zaikov, Y. P. Oxidative desulfurization of diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals. *Petroleum Chemistry*, v. 54, n. 1, p.48-50, 2014.

65. Akopyan, A. V., Ivanov, E. V., Polikarpova, P. D., Tarakanova, A. V., Rakhmanov, E. V., Polyakova, O. V., Anisimov, A. V., Vinokurov, V. A., Karakhanov, E. A.. Oxidative desulfurization of hydrocarbon fuel with high olefin content. *Petroleum Chemistry*, v. 55, n. 7, p.571-574, 2015.
66. Akopyan, A. V.,Fedorov, R. A., Anisimov, A. V., Eseva, E.A., Karakhanov, E. A. Peroxide Oxidative Desulfurization of Crude Petroleum. *Petroleum Chemistry*, v. 57, n. 12, p.1132-1136, 2017.
67. Akopyan, A. V., Grigoriev, D. A., Polikarpova, P. L., Eseva, E. A., Litvinova, V.V., Anisimov, A. V. Ozone-assisted oxidative desulfurization of light oil fractions. *Petroleum Chemistry*, v. 57, n. 10, p.904-907, 2017.
68. McNamara, N. D., Neumann, G. T., Masko, E. N., Urban, J.A., Hicks, J. C. Catalytic performance and stability of (V) MIL-47 and (Ti) MIL-125 in the oxidative desulfurization of heterocyclic aromatic sulfur compounds, *Journal of Catalysis*, v. 305, p. 217-226, 2013.
69. Li, F., Koua, C., Suna, Z., Haoa, Y., Liua, R., Zhaob, D. Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with $C_5H_9NO \cdot SnCl_2$ coordinated ionic liquid. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 205-206, p.164-170, 2012.
70. Hasan, Z., Jeon, J., Jhung, S. H. Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO_x/ZrO_2 catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts. *Journal Of Hazardous Materials*, v. 205-206, p.216-221, 2012.
71. Yang, C., Zhao, K., Cheng, Y., Zeng, G., Zhang, M., Shao, J., Lu, L. Catalytic oxidative desulfurization of BT and DBT from n-octane using cyclohexanone peroxide and catalyst of molybdenum supported on 4A molecular sieve, *Separation and Purification Technology*, v. 163, p. 153-161, 2016.
72. Xiao, X., Zhong, H., Zheng, C.,Lu, M., Zuo, X., Nan, J. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a flower-like $WO_3 \cdot H_2O$ catalyst in an organic biphasic system, *Chemical Engineering Journal*, v. 304, p. 908-916, 2016.
73. Huang, D., Wang, Y. J., Cui, Y. C., Luo, G. S. Direct synthesis of mesoporous TiO_2 and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization. *Microporous And Mesoporous Materials*, v. 116, n. 1-3, p.378-385, 2008.
74. Jianhua, G., Zhou, Y., Yang, Y., Xue, M. Catalytic Oxidative Desulfurization of Gasoline Using Ionic Liquid Emulsion System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 24, p.13686-13692, 2011.

75. Ramos-Luna, M. A., Cedeñero-Caero, L. Effect of Sulfates and Reduced-Vanadium Species on Oxidative Desulfurization (ODS) with V_2O_5/TiO_2 Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 5, p.2641-2649, 2011.
76. Lorençon, E., Alves, D. C. B., Krambrock, K., Ávila, E. S., Resende, R. R., Ferlauto, A. R., Lago, R. M. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes, *Fuel*, v. 132, p. 53-61, 2014.
77. Zhao, R., Li, X., Su, J., Gao, X. Preparation of $WO_3/g-C_3N_4$ composites and their application in oxidative desulfurization, *Applied Surface Science*, v. 392, p. 810-816, 2017.
78. Chen, X., Guan, Y., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., Yuan, X., Wang, C., Yu, G. Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock, *Fuel*, v. 146, p. 6-12, 2015.
79. Xu, J., Zhao, S., Chen, W., Wang, M. Songet, Y. Highly Efficient Extraction and Oxidative Desulfurization System Using $Na_7H_2LaW_{10}O_{36} \cdot 32 H_2O$ in [bmim]BF₄ at Room Temperature. *Chemistry - A European Journal*, v. 18, n. 15, p.4775-4781, 2012.